



HAL
open science

Applications de l'adhésion moléculaire

Frank Fournel

► **To cite this version:**

Frank Fournel. Applications de l'adhésion moléculaire. Génie des procédés. Université Grenoble 1, 2009. <tel-04086626>

HAL Id: tel-04086626

<https://hal.science/tel-04086626v1>

Submitted on 2 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC0 1.0 - Universal - International License

UNIVERSITE GRENOBLE I - JOSEPH FOURIER

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement

par

Frank FOURNEL

Le 10 septembre 2009

Applications de l'adhésion moléculaire

Composition du jury

M. Stefan Bengtsson
M. Alain Claverie
M. Christophe Vieu
M. Hubert Moriceau
M. Bruno Ghyselen
M. François Rieutord

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Membre du Jury
Membre du Jury
Membre du Jury

A Sandrine.

à Lyse.

à Anna.

Table des matières

Introduction Générale	7
Chapitre I: Le collage moléculaire.	9
A. Le collage moléculaire direct	10
A.1. Préparation "physique" des surfaces	11
A.2. Préparation chimique des surfaces	13
A.2.1. Surfaces hydrophiles	13
A.2.2. Surfaces hydrophobes	14
A.3. La mise en contact à température ambiante	16
B. Moyens de caractérisation du collage moléculaire	18
B.1. Caractérisation de l'hydrophilie des surfaces : l'angle de goutte	18
B.2. Mesure de l'énergie de collage : méthode du coin reprise par Maszara	19
B.3. Caractérisation infrarouge de l'interface de collage	23
B.4. Caractérisation acoustique de l'interface de collage	25
B.5. Caractérisation par la réflexion des rayons X : l'XRR	26
C. Etudes futures :	28
C.1. Simulation du collage moléculaire	28
C.2. Autres matériaux	29
Chapitre II: Applications du collage moléculaire : les homostructures	30
A. Le collage direct hydrophile	31
A.1. Optimisation de l'interface de collage hydrophile	32
A.1.1. Diminution de la quantité d'eau interfaciale :	32
A.1.2. Gestion de l'interface de collage :	35
A.2. Transfert de film mince	37
A.2.1. Les techniques d'amincissements	38
A.2.2. Les techniques de transfert de couches minces	39
A.2.3. L'utilisation conjointe des deux techniques	42
B. Le collage direct hydrophobe :	43
B.1. Optimisation de l'interface de collage :	44
B.2. Transfert de film mince	45
B.2.1. Les techniques d'amincissement	45
B.2.2. Les techniques de transfert de couche mince	46

C. Les substrats « Twistés »	48
C.1. Elaboration des substrats Twistés	49
C.1.1. Intérêt de l'utilisation du collage moléculaire	49
C.1.2. Les désorientations cristallines	50
Joint de grains de torsion	51
Joint de grains de flexion	52
Le contrôle des angles de désorientation	54
C.1.3. Elaboration des substrats Twistés	55
C.2. Utilisation des substrats Twistés	60
C.2.1. Nanostructuration de surface	60
C.2.2. Organisation latérale de nanostructures	63
D. Perspectives :	67
D.1. Le collage direct hydrophile	67
D.2. Le collage direct hydrophobe	68
D.3. Les substrats "twistés"	69

Chapitre III: Applications du collage moléculaire : les hétérostructures

71

A. Contrainte des hétérostructures	72
A.1. Cas de deux plaques collées sans contrainte initiale et sans courbure initiale	72
A.2. Application au cas de couches fines : Formule de Stoney	74
A.3. Cas de deux plaques collées avec contraintes initiales et courbure initiale	75
A.4. Prise en compte d'une variation en épaisseur	76
A.5. Généralisation à un nombre de plaques infini	77
A.6. Prise en compte de la variation du coefficient de dilatation thermique	80
A.7. Calcul de l'énergie élastique stockée	81
A.8. Les limites du modèle analytique	82
A.8.1. Les effets de bords	82
A.8.2. Les grandes déformations	83
B. Les Substrats SOQ	84
B.1. Validation des modèles analytiques	85
B.2. Tenue en température de l'hétérostructure	89
B.3. Utilisation de Smart Cut™ avec une hétérostructure	91
B.3.1. Le Collage moléculaire à chaud	92
B.3.2. Le collage moléculaire courbé	93
C. Etudes futures :	95
C.1. Simulation des hétérostructures	95
C.2. Elaboration de substrats spécifiques	96

Conclusion générale

98

Références du manuscrit	100
--------------------------------	------------

<i>Mes Publications</i>	<i>103</i>
<i>Mes Brevets</i>	<i>106</i>
<i>Mes encadrements</i>	<i>107</i>

Introduction Générale

Ce mémoire est principalement centré sur le collage moléculaire qui est au cœur de mon activité de recherche depuis la soutenance de ma thèse en Juin 2001. Depuis cette date, j'ai travaillé aussi bien sur les mécanismes du collage moléculaire que sur les applications de ce dernier au sein de thématiques de recherche fondamentale ou en collaboration étroite avec des industriels. Le but de ce mémoire n'est pas de décrire le collage moléculaire dans son ensemble mais de le présenter au travers de certaines de ses applications. Il ne s'agit pas non plus d'en faire une liste exhaustive mais d'en décrire quelques unes qui mettent en exergue les qualités et surtout les caractéristiques du collage moléculaire afin d'en montrer tout le potentiel.

Dans de nombreux cas, le collage moléculaire permet d'apporter une solution innovante et originale pour l'élaboration de nouveaux substrats ou dispositifs. Il présente en effet de nombreux avantages :

- une très bonne tenue en température. Il se renforce même avec la température.
- pas d'utilisation de "colle" à proprement parler. Cela permet un contrôle très fin de la distance entre les deux surfaces collées et de s'affranchir des problèmes de vieillissement des polymères, en température, ou au cours du temps.
- un maintien intime, presque "atomique", des deux surfaces lui permet de manipuler des couches très fines de matériaux pour les transférer d'un substrat à un autre tout en conservant d'éventuelles contraintes internes.

Le collage moléculaire présente donc de nombreux avantages mais sa mise en œuvre est assez délicate. Le premier chapitre de ce mémoire y sera consacré afin de bien comprendre les spécifications requises pour rendre deux surfaces adhérentes et mettre en lumière ses qualités et ses limites. Dans ce premier chapitre nous aborderons aussi certaines techniques de caractérisations très utilisées pour étudier le collage moléculaire. Les mécanismes, à proprement parlés du collage ne seront pas abordés dans ce mémoire, mais il me semble nécessaire de bien comprendre ces techniques de caractérisation. En effet, ces dernières seront ensuite utilisées dans les chapitres suivants pour étudier l'élaboration de certains substrats.

Au cours des chapitres suivants, nous aborderons des exemples d'applications du collage moléculaire. Le but n'est pas de réaliser un catalogue de ce que l'on peut faire avec le collage mais, au travers de certaines applications particulières, de présenter les difficultés que l'on peut parfois rencontrer à sa mise en œuvre et certaines de ses propriétés originales. Il est possible de classer les applications du collage moléculaire en deux grandes catégories suivant les types de substrats qui sont appariés. Dans le deuxième chapitre, nous parlerons des homos-

structures, lorsque les substrats sont de même nature, plus précisément, lorsqu'ils ont le même coefficient de dilatation thermique. Dans ce chapitre, au travers du collage de deux substrats de silicium, nous verrons comment et pourquoi certains défauts peuvent apparaître, et le moyen de s'en affranchir.

Dans le dernier chapitre, nous verrons qu'avec les hétérostructures, apparaît une problématique supplémentaire notamment lors de l'application de budgets thermiques. En effet la différence de coefficient de dilatation thermique entraîne l'apparition de fortes contraintes pouvant être préjudiciable au collage. Dans un premier temps, nous simulerons ces contraintes et ensuite nous verrons comment utiliser ces simulations pour réussir à élaborer certaines structures spécifiques.

Au cours de ce mémoire, certaines questions resteront sans réponse et certains développements ne seront pas achevés. Nous essayerons alors d'en faire une synthèse à la fin de chaque chapitre afin de discuter des développements possibles de ces travaux.

Chapitre 7:

Le collage moléculaire.

Le collage moléculaire est utilisé depuis de nombreuses années dans beaucoup d'applications pour la fabrication de MEMS, NEMS, de substrats SOI ("Silicon On Insulator")... Avant de décrire certaines de ces applications, il est nécessaire de bien décrire sa mise en œuvre et les moyens de caractérisation couramment utilisés afin de pouvoir correctement appréhender les intérêts et les limites du collage moléculaire.

A. Le collage moléculaire direct

L'adhérence moléculaire directe, autrement appelé « collage moléculaire direct », consiste à établir une liaison entre deux matériaux sans l'apport de matière extérieure (comme de la colle ou tout autre matière adhésive...). Il en existe différents types, applicables à différents matériaux et classés, en général, en fonction des forces utilisées pour rapprocher les plaques ou pour effectuer le scellement [RAY 1999, GOS 1999].

Historiquement, dès 1230, l'encyclopédiste médiéval Bartholomeus Anglicus explique l'importance du nettoyage des surfaces d'or et d'argent avant leur mise en contact [ANG 1601]. Vers 1734, Desaguliers [DES 1725] commence la description plus précise du phénomène d'adhésion. Il observe, entre autre, que la friction diminue avec la décroissance de la rugosité des surfaces jusqu'à une valeur critique en dessous de laquelle les surfaces adhèrent l'une à l'autre. Il faut attendre 1936 pour que Lord Rayleigh [RAY 1936] approfondisse les travaux existant sur l'adhésion moléculaire notamment pour la mise en contact de surface de verre pour l'optique. Différents moyens de caractérisation mécanique, comme par exemple les tests de traction, lui permettent même de donner une valeur de l'énergie de surface pour des pièces de silice, collées à température ambiante, de l'ordre de 75 mJ.m^{-2} . Cette valeur est très proche de celle qui est communément admise actuellement (environ 100 mJ.m^{-2}). Ce sont les ingénieurs de la société Philips, vers 1962, qui utilise la première fois le collage moléculaire dans le milieu industriel pour l'assemblage de pièces d'optique et la réalisation de lasers. Ils miniaturisent ainsi les lasers, ouvrant la voie aux diodes lasers [BIE 1995]. En dehors des applications dédiées à l'optiques, il faut attendre le milieu des années quatre-vingt pour que le collage par adhésion moléculaire trouve un regain d'intérêt grâce aux études de Lasky [LAS 1986] et Shimbo [SHI 1986]. Ils ont l'idée d'inclure le collage par adhésion moléculaire dans le procédé de réalisation du matériau SOI. Ainsi, une alternative au procédé SIMOX (Separation by IMplantation of OXYgen) [IZU 1978] voit le jour.

Le collage moléculaire peut être mis en œuvre avec une grande variété de matériaux, pour ce manuscrit, nous nous limiterons au collage impliquant des surfaces de silicium ou d'oxyde de silicium (Si, SiO₂, SiO_x...). En outre, comme nous allons le voir, la mise en œuvre du collage moléculaire implique « seulement » la préparation des surfaces que l'on souhaite coller (sauf dans certain cas particuliers). La possibilité de déposer l'oxyde de silicium sous la forme d'un film mince sur de nombreux matériaux élargit ainsi les possibilités d'utilisation du collage moléculaire même en restreignant son étude à ces deux types de surface.

Le collage moléculaire consiste à mettre en place des interactions au niveau atomique entre les deux surfaces que l'on souhaite coller. Il est donc nécessaire non seulement de préparer chimiquement les surfaces mais aussi physiquement afin qu'elles soient suffisamment planes, propres et lisses.

A.1. Préparation "physique" des surfaces

Pour réussir à rapprocher suffisamment les deux surfaces, il faut qu'elles possèdent certaines spécificités.

D'abord, d'un point de vue macroscopique, la flèche (ou le bombé), qui caractérise la déformation du substrat à l'échelle de la plaquette, ne doit pas être trop importante (cf. figure 1a). En effet, lors du collage, il faudra fournir une certaine énergie élastique pour déformer les deux plaquettes et réussir à établir un contact sur toute leur surface. Or, si l'énergie nécessaire à la déformation élastique des plaques est supérieure à l'énergie fournie par les forces de collage, les deux plaquettes ne pourront pas se coller ou rester collées l'une à l'autre. Typiquement, avec des plaquettes de silicium de 200mm de diamètre et de 750µm d'épaisseur, des valeurs de flèche de 25µm ne sont pas un obstacle au collage hydrophile de deux surfaces d'oxyde. Il est difficile de donner une valeur maximum « absolue » à ce paramètre car cela dépend de beaucoup de facteurs, mais il est possible de simuler, en fonction de l'énergie de collage mise en œuvre, la possibilité ou non de déformer mécaniquement une structure comme l'a montré Turner [TUR 2004]. En fait, ce n'est pas la flèche des substrats qu'il faut prendre en compte mais le rayon de courbure de ces derniers. Turner et al. [TUR 2002] ont aussi démontré que l'impact de la déformation élastique était maximum juste après le démarrage du collage moléculaire. Autrement dit, si le collage démarre bien, si aucun autre paramètre n'intervient, il doit se propager complètement et même de plus en plus facilement.

Pour les mêmes raisons mécaniques, la planéité des surfaces ne doit pas présenter d'ondulations trop importantes. Nous parlons de planéité pour des ondulations de surface dont

la longueur d'onde est comprise entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres (cf. figure 1b).

Enfin, à des longueurs d'onde beaucoup plus petites, la microrugosité (cf. figure 1c) joue aussi un rôle très important dans l'établissement du collage à température ambiante. Pour la mesurer, l'appareil le plus adapté est l'AFM (Microscope à Force Atomique). Elle est souvent exprimée par sa valeur quadratique RMS (Root Mean Square) en nm :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

où N est le nombre de points mesurés et Z_i la hauteur par rapport au plan moyen de la surface.

La qualité du collage sera d'autant meilleure que la microrugosité sera faible. Dans le cas d'un collage hydrophile (cf. §A.2.1), il existe une rugosité limite qui se situe autour de 0,6nm RMS [RAY 1999] (pour deux surfaces d'oxyde "rugueuse") au dessus de laquelle le collage n'a pas lieu. Pour le collage hydrophobe (cf. §A.2.2), elle se situe plutôt autour de 0,25nm RMS.

Les plaquettes commerciales de silicium ont, en général, des caractéristiques qui sont largement dans les spécifications *morphologiques* requises pour le collage moléculaire. Dans le cas contraire, un polissage mécano chimique peut rattraper la microrugosité, si le bombé de la plaquette est purement sphérique, un dépôt de couche contrainte en face arrière peut rattraper cette déformation, en revanche il est plus difficile de modifier la planéité si celle si n'est pas adaptée.

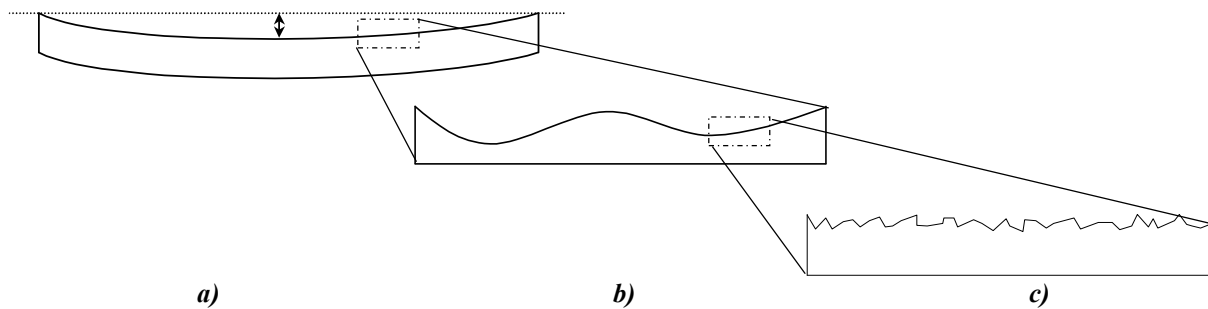


figure 1 : a) Bombé, b) planéité, c) microrugosité d'une plaquette de silicium.

Il reste une dernière caractéristique absolument indispensable pour le collage : la propreté des surfaces. En effet, la contamination, qu'elle soit particulaire ou organique, est un paramètre crucial pour obtenir un collage de bonne qualité et reproductible. Les contaminants organiques sont principalement des hydrocarbures d'origines diverses. Le stockage d'une plaque dans une boîte de conditionnement, par exemple, peut suffire à la recouvrir d'un film qui empêche toute liaison chimique de s'établir entre les deux surfaces. Il est donc très important de nettoyer les plaquettes de silicium juste avant de les coller. Quant à la contamination particulaire, une particule de seulement 0,5µm, coincée entre les deux plaques, suffit à provoquer un défaut de collage d'un diamètre de quelques millimètres [GOS 1999] (cf. figure 2).

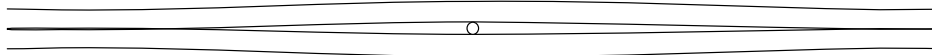


figure 2 : Formation d'un défaut de collage de 2,5mm de diamètre avec une particule de 0,5µm entre deux plaques de 525µm d'épaisseurs.

Il est donc très important d'éviter ce type de contamination et d'imposer un seuil de tolérance extrêmement bas (typiquement inférieur à 0,2µm) pour le diamètre des particules présentes après le nettoyage. De nos jours, les techniques de nettoyage avancées de la micro-électronique permettent heureusement de nettoyer de façon très efficace une plaquette de silicium de 200mm ou de 300mm de diamètre (cf. figure 3).

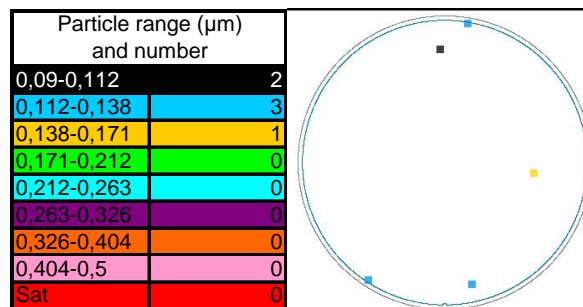


figure 3 : Mesure de la contamination particulaire résiduelle sur une plaquette de silicium après un nettoyage chimique. Le seuil de détection est de 90nm.

A.2. Préparation chimique des surfaces

Pour obtenir un collage de bonne qualité, il est également nécessaire de préparer chimiquement les plaquettes pour bien choisir le type de molécules présentes à la surface du silicium ou de l'oxyde de silicium. Ces dernières devront en effet établir des liaisons suffisamment fortes pour coller les deux surfaces. Dans le cas du silicium il est possible de distinguer deux modes de collage selon l'affinité des surfaces avec les molécules d'eau : le collage hydrophile et le collage hydrophobe.

A.2.1. Surfaces hydrophiles

Le collage de deux surfaces de silicium hydrophiles est basé principalement sur la mise en contact de deux surfaces saturées en terminaisons $-OH$. Dans le cas général, pour rendre une surface de silicium hydrophile il faut la placer dans une solution basique et oxydante comme l'APM ("Ammonium Peroxyde Mixture" : $NH_3/H_2O_2/H_2O$). Cette solution génère un oxyde natif et sature la surface avec ses ions hydroxyles OH^- .

En plus de la préparation chimique à proprement parler, ces traitements chimiques ont aussi pour but de nettoyer la surface en la débarrassant notamment des hydrocarbures physisorbés ou chimisorbés et des particules abordées dans le paragraphe précédent. Nous pouvons citer notamment le SPM ("Sulfuric Peroxide Mixture" : H_2SO_4/H_2O_2) autrement appelé *Pirana* qui

est bien adapté pour éliminer les hydrocarbures. Actuellement, l'eau désionisée ozonée est cependant de plus en plus utilisée à la place du SPM afin d'éviter l'utilisation de solutions chimiques très acides. Il est aussi possible d'utiliser des traitements secs pour préparer les surfaces. Un plasma oxygène, par exemple, ou un traitement sous un rayonnement UV en présence d'ozone gazeux permet à la fois de retirer les hydrocarbures et d'obtenir une densité importante de liaisons silanols (terminaisons Si-OH). Pour éliminer la contamination particulaire, il est possible d'utiliser une activation mégasonique pendant les traitements chimiques ou même un procédé mécanique d'enlèvement des particules (brossage des surfaces) juste avant la mise en contact des deux surfaces.

A.2.2. Surfaces hydrophobes

Le collage de surfaces de silicium hydrophobes fait en général intervenir des atomes de silicium passivés par de l'hydrogène. Pour obtenir une surface de silicium hydrophobe, il faut retirer l'oxyde natif et être en présence d'ions H^+ qui pourront saturer les liaisons pendantes de silicium. Ce sont en général des solutions à base d'acide fluorhydrique qui sont alors utilisées pour préparer ces surfaces. Mais, contrairement au cas de la préparation des surfaces hydrophiles, il est assez difficile d'éviter une forte contamination particulaire à la sortie d'une solution de HF [MOU 1994].

Pour éviter cette contamination particulaire, il est possible d'utiliser le HF sous forme de vapeur. Le HF ayant une tension de vapeur saturante très élevée même à température ambiante (le HF pur bout à $21^\circ C$), une à deux minutes suffisent pour retirer l'oxyde natif de deux plaquettes placées dans une enceinte fermée avec un récipient rempli de HF 50%. On obtient ainsi des surfaces complètement hydrophobes : 78° d'angle de contact (cf. §B.1). L'avantage de ce traitement tient au fait que les plaques ressortent sèches du réacteur et sans aucune contamination particulaire ($>0.1\mu m$). Malheureusement, le collage moléculaire est alors impossible. En effet, dans ces conditions d'attaque, il se forme des résidus de silicate [YON 1999] à la surface du silicium qui se présentent sous la forme de petits agglomérats inférieurs à 20nm de diamètre comme on peut le voir sur la figure 4. Heureusement, ces résidus sont très facilement enlevés par un rinçage très rapide à l'eau désionisée. Avec un rinçage de quelques secondes, l'hydrophobie des surfaces n'est pas affectée (72° d'angle de contact), et le collage moléculaire hydrophobe s'effectue sans défaut. Il est possible d'éviter la formation de ces agrégats de silicates en travaillant à basse pression et avec une pression partielle d'acide fluorhydrique assez faible comme l'a montré Yong-Pil Han et al. [YON 1999]. On peut alors éviter tout rinçage mais la mise en œuvre de ce traitement de surface est beaucoup plus complexe.



*figure 4 : Caractérisation AFM (500nm*500nm) d'une surface de silicium après le retrait de l'oxyde natif par du HF vapeur. L'oxyde natif avait préalablement été nettoyé.*

Pour éviter la contamination particulaire, il est aussi possible de remplacer la solution de HF par de l'eau désionisée sans sortir les plaques du bain. Certaines machines de nettoyage proposent ce système et, couplé à un séchage optimisé lors du retrait des plaquettes, pratiquement aucune contamination particulaire n'est rajoutée (cf. figure 5). Cependant, un tel procédé est assez long et le temps de rinçage relativement important. Ce dernier ne provoque pas de dégradation importante de l'hydrophobie (70° d'angle de contact) mais il faudra vérifier l'impact de ce rinçage final en fonction des applications car on est loin des conditions d'un véritable traitement « HF last ».

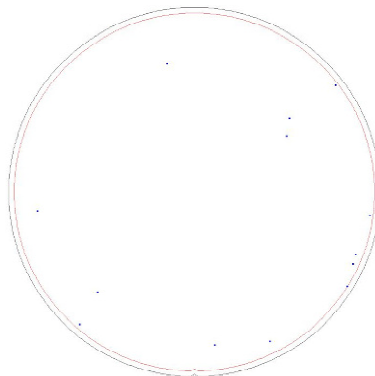


figure 5 : Caractérisation de la contamination particulaire sur une plaquette de 200mm de diamètre avant et après le retrait d'un oxyde natif par un traitement HF liquide optimisé dans une machine de type Magellan de la société FSI avec un seuil de détection de 90nm. Aucune particule supérieure à $0.3\mu\text{m}$ n'est détectée.

Des surfaces passivées par des liaisons Si-H peuvent aussi être obtenues en effectuant un traitement thermique à haute température ($>700^\circ\text{C}$) sous hydrogène. Un très grand avantage de cette technique est, qu'outre la préparation chimique des surfaces, il est possible d'obtenir un lissage très important de la rugosité grâce à la reconstruction de surface du silicium à haute température. Cependant, un tel traitement thermique n'est pas toujours compatible avec l'application visée. Par exemple, si l'on souhaite faire un transfert par la technologie Smart CutTM

TM Marque déposée par la société S.O.I.T.E.C. S.A.

[BRU 1995], la plaquette implantée ne peut pas supporter une telle température sans « cloquer », rendant le collage moléculaire impossible.

Pour finir, il est important de signaler les traitements de surface sous ultravide [GOS 1999 et TAK 1998]. Leur principe consiste à décaper la surface du silicium par des recuits thermiques ($>1000^{\circ}\text{C}$) ou par des bombardements ioniques (faisceau d'ions Argon par exemple), l'ultravide permettant alors de laisser pendantes les orbitales π des atomes de silicium de surface. Bien évidemment le collage doit s'effectuer lui aussi sous ultra vide afin de préserver ces liaisons pendantes. Les deux surfaces peuvent alors former des liaisons covalentes dès le contact à température ambiante ! De très fortes énergies de collage sont ainsi obtenues sans aucun recuit après le collage moléculaire ce qui peut présenter un grand intérêt pour de nombreuses applications. Cependant, la mise en œuvre de ces techniques est relativement lourde et difficile à maîtriser avec des plaquettes de grande taille.

A.3. La mise en contact à température ambiante

Une fois que les surfaces dont nous disposons sont suffisamment planes, lisses et propres, elles peuvent être mises en contact l'une sur l'autre. Un phénomène de capillarité apparaît alors dû à l'air enfermé entre les deux surfaces. Cette capillarité permet aux plaques de glisser très facilement l'une sur l'autre, mais il est plus difficile de les séparer en effectuant une traction sur leur face arrière. Ensuite, en attendant que l'air s'échappe ou en exerçant une petite pression locale, les surfaces vont se rapprocher. En un point particulier de l'interface, les forces de Van Der Waals vont apparaître. En ce point, ces forces attirent les deux surfaces jusqu'à une certaine distance qui correspond à la distance d'équilibre des liaisons mises en œuvre. Ce dernier rapprochement va permettre à d'autres liaisons d'apparaître à un autre endroit, de rapprocher à leur tour les surfaces etc... Une onde de collage va alors se propager de proche en proche, traverser toute la plaquette, menant finalement au collage des deux surfaces. Dans le cas du silicium, nous pouvons visualiser cette onde de collage avec une observation infrarouge (cf. figure 6). En se scellant, les plaquettes se rapprochent, ce qui modifie l'intensité transmise par le système plaquette, interface, plaquette. Un contraste apparaît alors entre les zones collées et les zones où les surfaces sont encore très éloignées.

La vitesse de la propagation de l'onde de collage, l'uniformité de son mouvement et la forme du front d'onde sont caractéristiques de l'état de surface des deux matériaux assemblés et de la qualité du collage moléculaire réalisé. Il est même possible de remonter à l'énergie de collage en mesurant sa vitesse et en connaissant les caractéristiques physiques des plaquettes collées [RIEU 2005]. A la fin de la propagation de l'onde, le collage est beaucoup plus fort qu'avec la

capillarité, il n'est plus possible, par exemple, de faire glisser les plaques l'une sur l'autre. Ce scellement est toutefois encore réversible. A température ambiante, il est possible d'obtenir, suivant les types de liaisons créées, des énergies de collage de l'ordre de 10 à 30 mJ/m² pour les collages hydrophobes et de la centaine de mJ/m² pour les collages hydrophiles. En effet, ces derniers développent en général un type très particulier de liaison de Van Der Waals : la liaison hydrogène. Cette dernière est très énergétique, ce qui explique la grande différence d'énergie de collage entre les collages hydrophiles et hydrophobes.

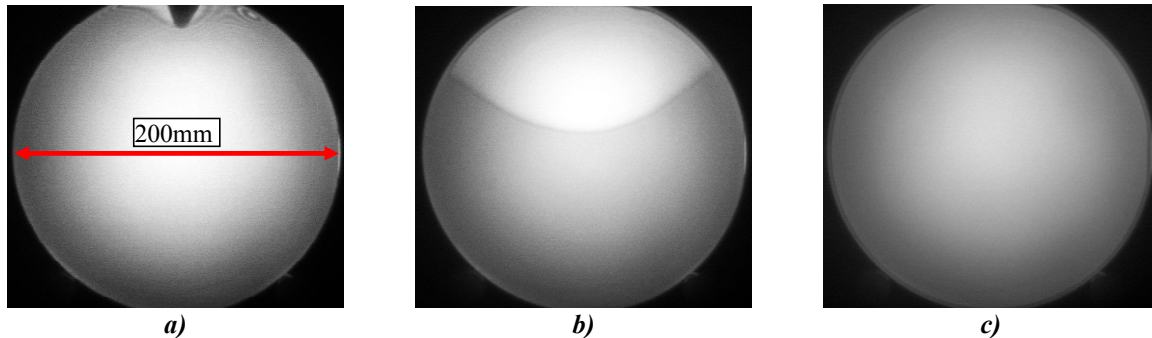


figure 6 : Exemple d'onde de collage observée par infrarouge pendant le collage de deux plaquettes de silicium de 200mm de diamètre. a) Après avoir posé les deux substrats l'un sur l'autre, le contact entre les deux surfaces est initié en périphérie par une légère pression locale. b) Propagation de l'onde de collage. c) Fin de la propagation, les deux plaquettes sont collées.

Pour atteindre des énergies plus fortes voir même un scellement irréversible, il faut maintenant modifier le type de liaisons à l'interface de collage, par exemple à l'aide d'un traitement thermique.

L'énergie thermique, apportée à l'interface de collage, favorise la diffusion de certaines espèces, casse certaines molécules et provoque la formation de liaisons covalentes entre les deux matériaux si le budget thermique (température / temps de recuit) est suffisant. Toutes ces modifications des liaisons chimiques d'interface augmentent l'énergie de collage. Son évolution dépend cependant du type de traitement de surface (rugosité, espèce chimique...). Le comportement en température des collages hydrophiles et hydrophobes est par exemple très différent comme on peut le voir sur la figure 7.

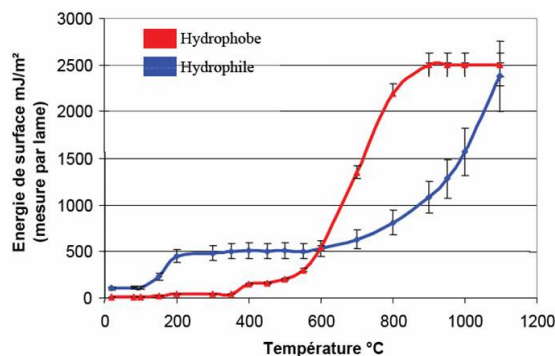


figure 7 : Evolution de l'énergie de surface (mJ/m²) en fonction de la température (°C) de stabilisation pour un collage hydrophile et pour un collage hydrophobe dans le cas de la jonction de deux plaquettes de silicium de 100mm de diamètre et de 520µm d'épaisseur.

Nous allons maintenant regarder les techniques de caractérisation du collage moléculaire les plus utilisées.

B. Moyens de caractérisation du collage moléculaire

Avant d'aborder la description de certaines applications du collage moléculaire, il est important de présenter les outils principaux de caractérisation utilisés pour développer certaines structures présentant des difficultés d'élaboration. Bien comprendre ces techniques, en connaître leurs possibilités et leurs limites permettent en effet d'en tirer le plus d'information possible.

B.1. Caractérisation de l'hydrophilie des surfaces : l'angle de goutte

La mesure de l'hydrophilie d'une surface permet de caractériser le type de liaisons chimiques présentes en surface avant le collage. Elle donne aussi une indication sur la densité de ces liaisons ce qui permet d'avoir un premier aperçu de la qualité de la préparation de surface.

La méthode couramment utilisée pour la détermination de l'hydrophilie d'une surface est la mesure de l'angle que fait une goutte d'eau déposée sur cette surface. Pour être dans les conditions optimales, la surface doit être plane, très peu rugueuse et chimiquement homogène.

L'angle de contact à l'équilibre, θ_f , est relié aux tensions superficielles solide-gaz γ_{SG} , liquide-solide γ_{LS} et liquide-gaz γ_{LG} par l'équation de Young-Dupré [RAY 1999] (cf. figure 8) :

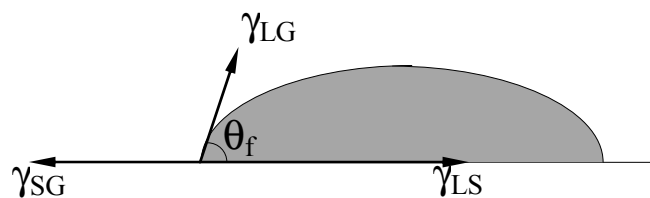


figure 8 : Représentation de l'équation de Young-Dupré [YOU 1805].

Plus l'angle de contact est faible et plus la surface est hydrophile. Sur la figure 9 on peut voir le schéma de principe de la mesure et un exemple de goutte déposée sur une surface de silicium.

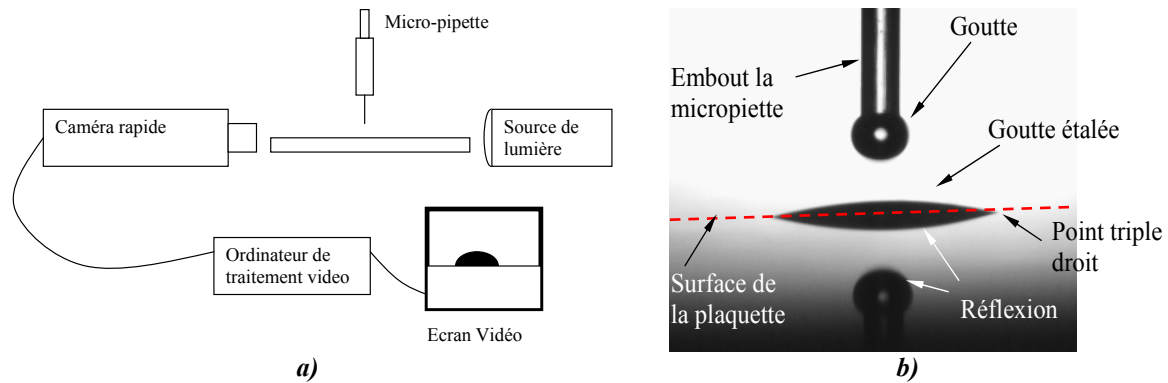


figure 9 : a) Schéma de principe de la mesure de l'angle de goutte. b) Exemple d'une goutte déposée sur une surface de silicium.

Des exemples d'angles de contact sont indiqués dans le tableau suivant (cf. tableau 1) en fonction du traitement de surface effectué sur la plaque de silicium.

Traitement de surface	Angle de contact (°)
SC1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)	2
CARO ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)	8
Sans traitement	44
HF	79

tableau 1 : Valeur typique d'angles de contact à la suite de différents traitements chimiques [RAY 1999].

Cette technique présente certaine limitation, notamment avec les surfaces très hydrophiles (il est difficile de mesurer un angle très faible). Dans ce cas, il faudrait utiliser une autre technique de caractérisation de l'hydrophilie qui consiste à étudier le mouillage et le démouillage d'une surface lors de son entrée et de sa sortie d'un fluide. L'étude du ménisque lors de ces deux mouvements permet alors de mesurer précisément l'hydrophilie d'une surface.

B.2. Mesure de l'énergie de collage : méthode du coin reprise par Maszara

Il existe de nombreuses techniques pour caractériser l'adhérence de deux matériaux (Traction, cisaillement, gonflement d'une bulle, propagation de fissure,...). Le but de ce paragraphe n'est pas de faire une revue exhaustive des différentes techniques de mesures de l'énergie de collage. Pour cela, il est possible de référer aux travaux de Vallin et al. [VAL 2005]. Grâce à sa facilité de mise en oeuvre, une technique particulière est utilisée en général pour mesurer l'énergie d'un collage moléculaire : la méthode de la lame de Maszara (cf. figure 10). En effet, cette technique ne demande aucune préparation spécifique des plaquettes et ne nécessite que des valeurs mécaniques connues pour son application numérique. Cette technique, utilisant des plaquettes entières, est inspirée des analyses théoriques de propagation de fissures déve-

loppées par Gillis et Gilman [GIL 1964, GIL 1960]. Maszara et al. [MAS 1988] les ont adaptées pour en déduire, dans le cas de deux plaquettes de silicium d'épaisseur identique, la formule suivante (équation 1) :

$$\gamma = \frac{3}{32} \frac{Eh^2t^3}{L^4} \quad \text{équation 1}$$

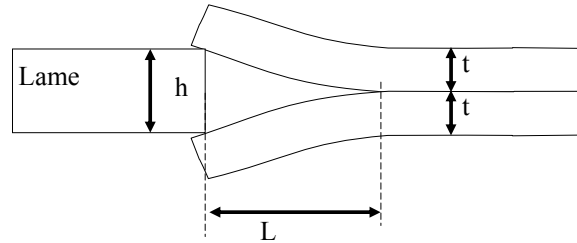


figure 10 : Principe de la méthode de la lame d'après Maszara et al. [MAS 1988].

où γ est l'énergie de surface en $J.m^{-2}$, h , la hauteur de la fissure générée en mètre, L , la longueur de la fissure en mètre, t , l'épaisseur d'une des plaquettes en mètre et E , le module d'Young du silicium en Pa dans la direction de propagation.

D'un point de vue pratique, une lame est insérée au niveau de l'interface de collage. En utilisant la transmission infrarouge, il est alors possible de mesurer la longueur L de la fissure générée (figure 11). Comme h est l'épaisseur de la lame, on en déduit γ , l'énergie de surface. Très souvent, dans la littérature, c'est l'énergie de collage qui est donnée, soit, 2γ .

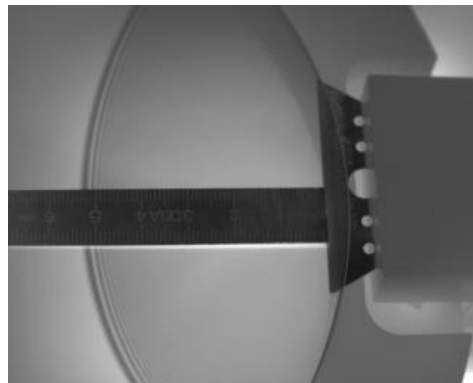


figure 11 : Visualisation par transmission infrarouge de la zone décollée induite par la lame.

Lorsque les deux substrats sont différents, il faut utiliser l'équation 2.

$$\gamma = \frac{3h^2}{16L^4} \frac{E_1t_1^3E_2t_2^3}{E_1t_1^3 + E_2t_2^3} \quad \text{équation 2}$$

Cependant, ces équations ont été établies suivant la théorie mécanique des poutres. Les équation 1 et 2 ne sont donc pas valide dans le cas de plaques circulaires avec une lame de largeur finie. Rayssac [RAY 1999] et Bagdahn et al. [BAG 1998] ont montré que l'utilisation de ces formules inadaptées surestimait de 30%-40% l'énergie de collage par rapport au même collage mesuré dans le cas d'une poutre. Récemment Turner et al. [TUR 2008] ont simulé par élé-

ments finis l'ouverture de plaques circulaires par une lame de largeur infinie. Ils confirment la surestimation de l'énergie de collage avec l'utilisation de la formule de Maszara appliquée à des plaques circulaires de diamètre 100mm et ils montrent, en outre, que cette surestimation n'est pas constante ! On ne peut donc pas simplement appliquer un facteur correctif. Ils ont aussi établi, par exemple, que la longueur de décollement est dépendante de la profondeur d'insertion de la lame (contrairement au cas des poutres). Il est donc nécessaire d'avoir un protocole très strict pour comparer les mesures entre elles à moins de recalculer l'énergie de collage par éléments finis à chaque fois. Il pourrait être intéressant de reprendre les calculs de Turner et al. pour les appliquer au cas pratiques les plus courants (plaquette de diamètre 50mm, 150mm, 200mm et 300mm). Turner et al. ont aussi considéré une lame de largeur infinie. Dans la pratique avec des plaques de 200mm voir 300mm de diamètre, l'utilisation de grande lame est problématique (problème de maintien, flambage...). Il pourrait donc être intéressant de simuler l'influence d'une lame de largeur finie sur les mesures d'énergie de collage afin d'obtenir la valeur de l'énergie la plus réaliste possible. Vallin et al. [VAL 2005] ont recensés trois autres models basé sur l'insertion d'une lame : Srawley et Gross [SRA 1967], Kanninen [KAN 1973], et Williams [WIL 1989]. Il serait également intéressant de comparer ces models aux résultats de simulation par éléments finis pour essayer d'établir quelle formule analytique est la plus exploitable.

Lors de l'application numérique de ces formules, il faut aussi faire attention aux coefficients élastiques. Les équations 1 et 2 ont été établies en considérant des matériaux isotropes. Or ce n'est pas toujours le cas. Le silicium, par exemple, présente une certaine anisotropie de son module d'Young dans le plan (001) où il varie entre 130Gpa et 169Gpa (cf. figure 12a) [WOR 1965]. Comme le montre la figure 12b, le coefficient de Poisson varie également entre 0,28 et 0,06. Il est intéressant de noter que le rapport $E/(1-\nu)$ est quand à lui constant et vaut 180,2GPa.

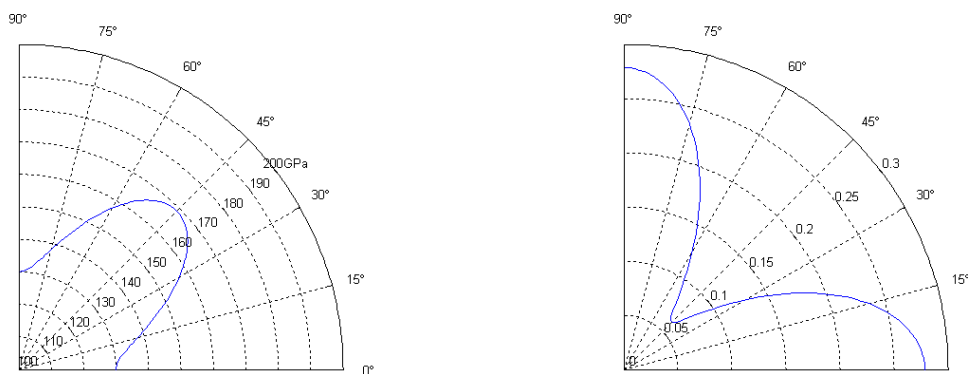


figure 12 : Evolution de la valeur du module d'Young a) et du coefficient de Poisson b) du silicium dans le plan (001).

Pour le calcul de l'énergie de collage de deux plaquettes de silicium <001>, il est possible de prendre une valeur moyenne de 148GPa. Le fait de prendre 160GPa, comme souvent dans la littérature, surestime encore plus l'énergie de collage.

Au-delà de ces considérations numériques, il faut aussi noter que les équations 1 et 2 ont été établies dans le cadre de poutres étroites (par rapport à leurs épaisseurs). En général, même si les plaquettes sont découpées en poutres pour mesurer l'énergie de collage, ces dernières sont plus larges qu'épaisses. En effet de façon pratique, ces poutres mesurent quelques millimètres (10-20) de large pour 1,5mm de hauteur (épaisseur de deux plaquettes de 200mm de diamètre). Il faut donc se placer dans l'approximation des contraintes planes (et non des déformations planes) et prendre le module d'Young réduit $E/(1-\nu^2)$. Les équations 1 et 2 deviennent :

$$\gamma = \frac{3}{32} \frac{Eh^2t^3}{(1-\nu^2)L^4} \quad \text{équation 3}$$

$$\gamma = \frac{3h^2}{16L^4} \frac{\overline{E_1}t_1^3 + \overline{E_2}t_2^3}{\overline{E_1}t_1^3 + \overline{E_2}t_2^3}, \text{ où } \overline{E_i} = \frac{E_i}{1-\nu_i^2} \quad \text{équation 4}$$

Pour appliquer ces formules avec des plaques entières de silicium, il est possible de prendre une valeur moyenne du module d'Young réduit : $\overline{E_{\text{moy}}} = 153,5\text{GPa}$. Ce qui n'est pas très éloigné de la valeur de 160GPa souvent utilisée dans la littérature.

Avec l'utilisation de poutres d'environ 10-20mm de large pour 1 à 2mm d'épaisseur, on peut prendre le module d'Young réduit dans la direction de propagation de la fracture : $\overline{E_{\langle 110 \rangle}} = 169,6\text{GPa}$ par exemple pour la direction <011> d'une plaque de silicium.

Cette technique de caractérisation est très utilisée pour regarder les influences des différentes techniques de traitement de surface sur la tenue du collage moléculaire après des recuits thermiques. Comme on utilise cette technique plus pour comparer les différents collages entre eux que pour avoir une valeur absolue de l'énergie de collage, le plus simple est d'utiliser la formule 4 tout en ayant à l'esprit que les énergies sont surestimées et qu'il faut avoir un protocole de mesure stricte afin de pouvoir comparer les résultats.

Il est important aussi de noter que le mode de chargement mécanique de cette technique est différent des autres techniques que l'on peut utiliser pour mesure les énergies de collage (cisaillement, traction pure, gonflement d'une bulle...). La comparaison des résultats numérique doit donc se faire avec prudence. Rayssac [RAY 1999] a comparé quelques unes de ces techniques entre elles. A titre d'exemple, le tableau 2 montre les différences obtenues entre la méthode de la lame et la flexion 4 points.

Température de recuit	Méthode la lame J/m ²	Flexion 4 points J/m ²
25°C	0,2	18
100°C	0,25	35
200°C	0,3	72
300°C	0,5	230

tableau 2 : Comparaison de l'énergie de collage suivant différents modes de chargement mécanique [RAY 1999].

Les valeurs obtenues sont très différentes et reflètent les différences de chargement mécanique qui ne sollicite pas le collage de façon équivalente. Il est donc assez difficile de comparer les différentes techniques entre elles d'un point de vue quantitatif d'autant que de nombreux biais expérimentaux peuvent rapidement intervenir dans la mise en œuvre de ces différentes techniques. Il est cependant intéressant dans certains cas d'étudier la réponse du collage moléculaire en fonction de différents types de chargement mécanique. Par exemple, quand ce dernier met en œuvre des couches ductiles [OLB 2006], faire varier l'angle de chargement mécanique peut s'avérer nécessaire pour étudier la tenue de l'interface.

B.3. Caractérisation infrarouge de l'interface de collage

Grâce à la transparence du silicium aux infrarouges ($\lambda > 1\mu\text{m}$) (cf. figure 13), il est possible de visualiser l'onde de collage moléculaire et les éventuels défauts de collage en utilisant une détection infrarouge (cf. figure 14). Pour l'observation, il est possible d'utiliser des montages en transmission ou en réflexion suivant l'absorption des différents substrats utilisés.

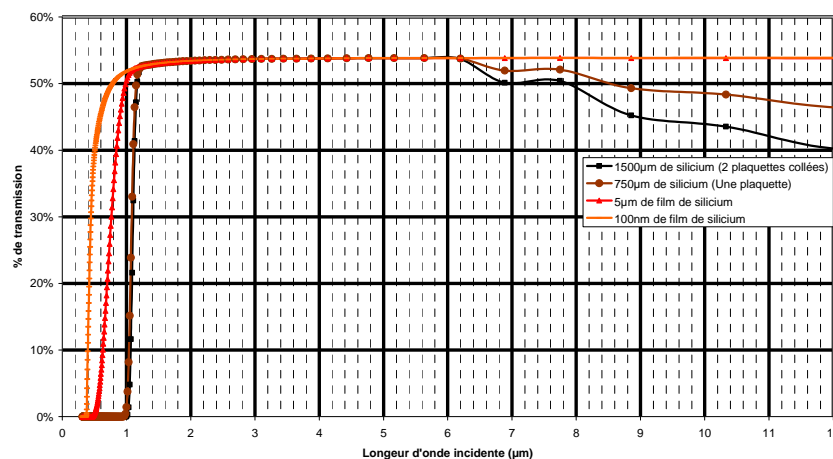


figure 13 : Courbe de transmission du silicium en fonction de la longueur d'onde incidente et de l'épaisseur des films / plaquettes.

Dans le cas du silicium, il est possible d'utiliser de simple caméra CCD ou CMOS dont les capteurs sont en général capables de détecter des photons avec des longueurs d'onde allant jusqu'à $1\mu\text{m}$ environ (sauf pour quelques détecteurs très spécialisés). Il y a de nombreux avan-

tages à utiliser ces types de cameras : l'encombrement réduit, la grande résolution, et le coût. Cependant, leurs capteurs sont en limite de détection aux longueurs d'onde où le silicium commence à devenir transparent (les capteurs sont basés sur une technologie utilisant le silicium!). Il est donc nécessaire de disposer d'une source de photon importante entre $0.9\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ afin d'augmenter le contraste des images. En général, on utilise simplement une lampe à filament. Plus la température de ce dernier sera importante plus il y aura de photons autour de $1\mu\text{m}$, les lampes halogènes sont donc bien indiquées.

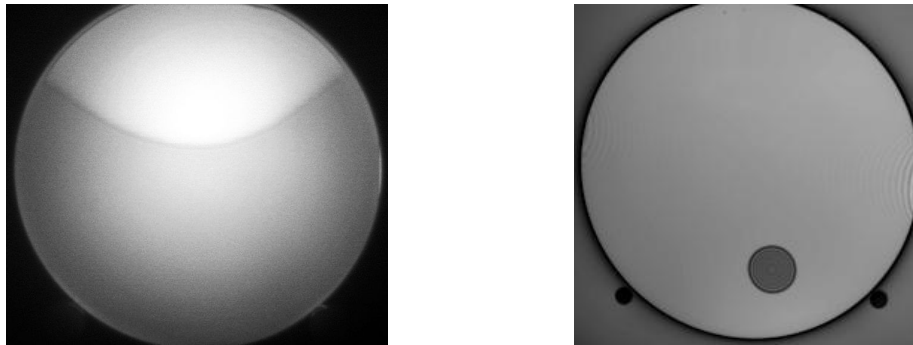


figure 14 : Visualisation par transmission infrarouge de l'onde de collage et d'un défaut de collage.

Pour augmenter le nombre de photon détecter il est possible, par exemple, d'utiliser des caméras à tubes Vidicon adaptés aux proches infrarouges ($<2.2\mu\text{m}$), tout en gardant une bonne résolution ($1024*1280$ pixel). Cependant certains matériaux très utilisés en microélectronique sont encore opaques même à ces longueurs d'onde. C'est le cas par exemple du Germanium qui ne devient transparent qu'au dessus de $1,8\mu\text{m}$. Pour visualiser un collage silicium-germanium, il est possible de faire un montage en réflexion avec le cristal de silicium au dessus. En revanche pour le collage de deux cristaux de germanium, il est nécessaire d'utiliser une camera infrarouge avec un détecteur capable de détecter des longueurs d'onde supérieures à $2\mu\text{m}$. Il est alors possible d'utiliser des détecteurs en matériaux II-VI ou III-V dont la gamme de détection se situe typiquement entre $1\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$. L'inconvénient est alors le coût et la faible résolution de ces caméras ($320*256$ pixels). Par ailleurs, ces détecteurs sont en général refroidis ($<100\text{K}$) et le système de refroidissement rend alors ces caméras assez volumineuses. Pour éviter le refroidissement, il est possible d'utiliser des caméras à bolomètre, mais la gamme de détection des caméras commerciales se situe alors autour de $10\mu\text{m}$ ($8-12\mu\text{m}$) ce qui peut poser d'autres problèmes de transmission avec certains matériaux comme, par exemple, l'oxyde de silicium qui est très absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde.

Quelque soit le type de camera, ce type de caractérisation a une résolution latérale d'environ $100\mu\text{m}$. L'épaisseur limite des défauts de collage détectables est assez difficile à estimer. Si le contraste ne provient que des interférences engendrées par la cavité avec un éclairage monochromatique, il est possible de détecter un défaut de seulement une demi-frange (juste un

point noir), soit une épaisseur de $\lambda/4$, c'est-à-dire 250nm avec une longueur d'onde de 1 μ m. En pratique plusieurs facteurs peuvent influencer cette limite de détection : la lumière utilisée n'est pas monochromatique (pour augmenter le nombre de photons), les substrats de silicium sont souvent légèrement dopés ce qui augmente leur absorption et diminue le contraste, et finalement, un défaut de faible épaisseur aura aussi une faible extension latérale et risque de ne pas être détecté avec la résolution latérale des détecteurs utilisés. En général, il est possible de détecter des défauts d'environ 1mm de diamètre au minimum.

Dans certains cas, toute caractérisation optique est impossible car le matériau étudié est totalement absorbant aussi bien dans le visible que dans le proche ou moyen infrarouge. C'est le cas par exemple du silicium dopé (<1-10m Ω .cm), ou de collage faisant intervenir des couches métalliques. Il est alors possible d'utiliser une autre technique de caractérisation comme la microscopie acoustique par exemple.

B.4. Caractérisation acoustique de l'interface de collage

Une autre méthode non destructive utilisée pour la caractérisation des collages est la microscopie acoustique. Le collage est immergé dans un liquide de couplage (habituellement de l'eau ou, mieux, de l'IPA). Une onde mécanique est émise par un transducteur dont la fréquence peut varier typiquement entre 10 et 400 MHz. A chaque changement d'impédance acoustique, une partie de l'onde est réfléchi, ce qui produit un écho acoustique. L'enregistrement temporel de tous les échos en chaque point de la structure permet d'obtenir différents types d'observations. En général, on enregistre seulement l'écho provenant de l'interface de collage, ce qui permet d'obtenir une vue plane de cette dernière (cf. figure 15a et b). Outre le fait que cette technique permet de caractériser des collages opaques aux infrarouges, la microscopie acoustique permet d'avoir une meilleure résolution latérale. Comme on peut le voir sur la figure 15b et la figure 15c, certains défauts de collage ne sont détectés qu'avec la microscopie acoustique. Pour un transducteur de 200 MHz, la résolution latérale est d'environ 10 μ m mais cela dépend beaucoup de la qualité de la tête « optique » utilisée, des épaisseurs traversées, des matériaux rencontrés... Dans le cadre du collage moléculaire, l'épaisseur minimale d'un défaut de collage détectable acoustique n'est pas clairement définie. Théoriquement, tout vide de matière devrait engendrer une rupture d'impédance acoustique très importante et donc détectable. Il pourrait être intéressant de caractériser précisément avec des structures spécifiques les limites réelles de détection de cette technique.

Le temps typique d'acquisition d'une structure de 200 mm de diamètre est d'environ 5mn. A la différence de la transmission infrarouge, ce n'est pas un moyen de contrôle instantané. Il est donc moins utilisé que la transmission infrarouge mais sa précision et sa sensibilité en font une technique très intéressante.

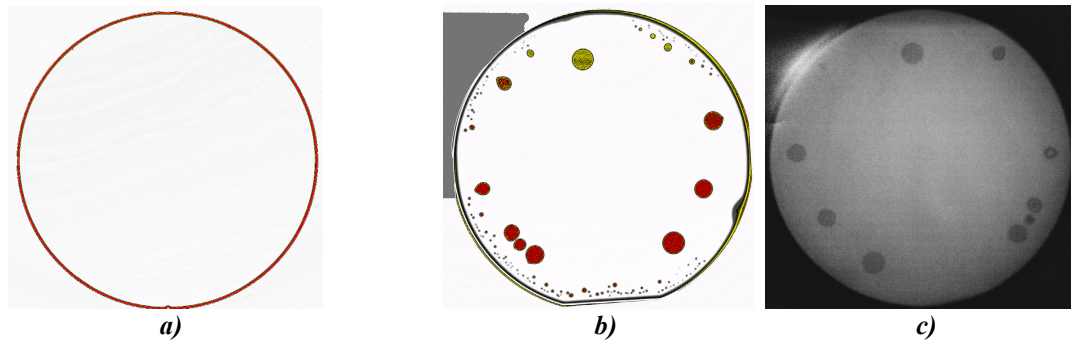


figure 15 : Exemples de caractérisation acoustique d'un collage Si-Si avec (a) et sans défaut (b). La plaque de l'image b a également été caractérisée en infrarouge (c), certains défauts ne sont pas détectés.

Il est possible d'utiliser des résonateurs mégasoniques à des fréquences beaucoup plus élevées. Il existe par exemple des microscopes qui travaillent à 2GHz. La résolution latérale est alors beaucoup plus grande ($\sim 0,2\mu\text{m}$) mais la distance focale est très faible : quelques dizaines de microns. Il n'est ainsi pas possible de caractériser le collage de deux plaques épaisses, mais cela reste très intéressant pour la caractérisation de films minces de certaines applications.

B.5. Caractérisation par la réflexion des rayons X : l'XRR

En microélectronique, la réflectivité des rayons X est une technique très utilisée pour la caractérisation de surface et des empilements de différentes couches déposées. Elle permet d'obtenir typiquement trois informations: l'épaisseur, la rugosité et la densité électronique de chacune des couches. [DAI 1999]. Depuis quelques années, une technique dérivée de la réflectivité de surface est utilisée pour caractériser l'interface du collage moléculaire [RIE 2001]. En effet, comme l'interface de collage est enterrée sous plusieurs centaines de micromètres de silicium, il est possible de s'affranchir de passer par la surface de l'échantillon pour l'étudier. En utilisant un faisceau de haute énergie et de forte intensité, il est possible de passer par la tranche de l'échantillon et de ressortir sous une incidence quasi-normale. Un faisceau X synchrotron de 27 keV permet par exemple de traverser une barrette de 4mm de silicium de large. Comme on peut le voir sur le schéma de principe (cf. figure 16), le faisceau détecté ne peut provenir que de l'interface de collage. Dans le cas d'un collage hydrophobe Si-Si, par exemple, si l'interface de collage est complètement fermée, aucun signal n'est détecté : c'est une

technique sans bruit de fond. Il s'agit donc d'une technique très sensible et très bien adaptée à la caractérisation d'interfaces profondément enterrées.

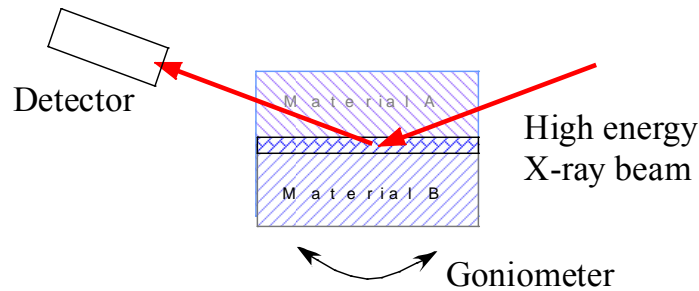


figure 16 : Principe de la caractérisation d'une interface de collage par réflectivité des rayons X en passant par la tranche d'une barrette de 4mm de large.

Comme pour la réflectivité de surface, on obtient l'épaisseur, la rugosité et la densité électronique des couches de part et d'autre de l'interface de collage ainsi que de l'interface elle-même. En regroupant toutes ces données, il est possible de reconstruire un schéma de l'interface de collage comme on peut le voir sur la figure 17 avec un collage d'une plaquette de silicium recouvert d'un oxyde natif et d'une plaquette de silicium recouvert d'un oxyde thermique.

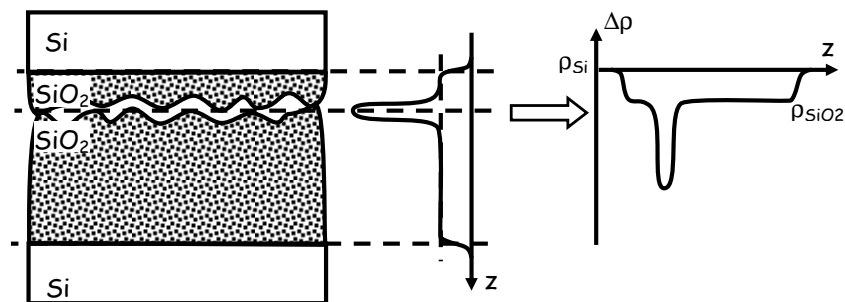


figure 17 : Principe et exemple d'un profil de densité électronique perpendiculairement à l'interface (le long de l'axe z).

En étudiant des échantillons avec différentes températures de recuit, il est possible de suivre ainsi l'évolution physique de l'interface de collage [RIE 2006].

Il existe d'autres techniques de caractérisation du collage moléculaire comme la FTIR-MIR par exemple [MAL 1997, WEL 1996, CAM 1984]. Cette technique ne sera pas décrite dans ce mémoire bien qu'elle soit très intéressante. En effet, elle permet cette fois d'obtenir des informations sur l'évolution chimique de l'interface. Couplé à l'XRR, cette technique permet alors d'étudier de façon approfondie les mécanismes du collage moléculaire. Ces derniers ne seront pas non plus abordés dans ce mémoire car leur description mériterait de s'y consacrer exclusivement. Pour de plus amples informations il est possible de se référer aux travaux de Himcinschi et al. [HIM 2004], Ventosa et al. [VEN 2007], ou d'autres travaux dans la littérature [GOS 1999-2, GOS 1999, VEL 2003, SUN 2002].

C. Etudes futures :

Dans la dernière partie de ce chapitre, j'ai essayé de regrouper les différents sujets d'études qu'il serait intéressant de mener sur le collage moléculaire et ses techniques de caractérisation. Il ne s'agit bien évidemment pas d'une liste exhaustive mais plutôt d'un ensemble de points que j'ai ensuite tenté de regrouper par thématique pour esquisser des sujets de recherche potentiels.

C.1. Simulation du collage moléculaire

Afin de mieux comprendre les paramètres essentiels du collage moléculaire, maintenant que l'on dispose au laboratoire de beaucoup de données expérimentales, il pourrait être intéressant de simuler le collage moléculaire, et ce, à différent niveau. Premièrement, d'un point de vue macroscopique, simuler (analytiquement si possible) l'onde de collage avec des plaques circulaires et de dimension finie pourrait permettre de comprendre par exemple les effets de bords que l'on observe sur la propagation des ondes de collages (accélération ou décélération en bord de plaque) et regarder si ces phénomènes sont liés ou non à une modification de l'énergie de collage. L'influence de la planéité de surface pourrait aussi être étudiée pour connaître son impact sur la propagation du collage et sur les contraintes internes que cela génère au sein même des plaquettes collées et des films transférés. En effet, la maîtrise ou tout au moins la connaissance des caractéristiques de ces contraintes internes sont très importantes pour beaucoup d'applications dans le domaine des MEMS par exemple. Toujours pour certaines applications, l'étude de la propagation du collage moléculaire sur une surface structurée serait très intéressante : taille minimale d'une paroi entre deux cavités, taille maximale d'une cavité franchissable, densité minimale de plots de collage ... Ce type de substrats pourraient également être utilisés pour étudier les limites réelles de résolutions des différentes techniques de caractérisation que l'on utilise. Toujours à l'échelle de la plaquette entière, il faudrait étendre les calculs de Turner [TUR 2004] sur la mesure de l'énergie de collage au cas d'une lame de largeur finie. Deuxièmement, d'un point de vue microscopique, il serait intéressant de simuler de façon plus correct les forces mises en jeu lors du collage moléculaire à température ambiante (force de Van der Waals et/ou les liaisons hydrogènes) en tenant compte notamment de la rugosité (évolution rapide de la distances entre les espèces adsorbées sur les deux surfaces collées), le taux de liaison OH... Le but premier serait d'abord de valider et de hiérarchiser l'impact des différentes forces qui peuvent intervenir dans le collage à température ambiante : va-

leur moyenne des force de Van der Waals, formation de liaisons covalentes au contact de deux aspérités, impact physique/chimie de la présence des quelques monocouches d'eau enfermées... Par exemple, dans le cas des collages hydrophiles, la caractérisation de la pression subie par l'eau interstitielle pourrait être comparée à l'énergie de collage. Les contraintes engendrées au sein des aspérités lors de leur écrasement n'est peut être pas le seul frein à la fermeture des collages hydrophiles. L'intérêt de ce type de simulation ne serait pas de fournir des valeurs absolues des phénomènes mais de regarder les ordres de grandeurs mis en jeux afin de pouvoir hiérarchiser proprement les leviers sur lesquels il serait important d'appuyer. Tout ces phénomènes peuvent ensuite être repris en fonction de la température de stabilisation du collage, mais cela augmente encore d'un cran la complexité de l'étude (énergie de dissociation des espèces, longueur de diffusion, solubilités limites dans les différentes couches...).

L'ensemble de ces propositions de simulation est très certainement trop ambitieux pour un seul sujet d'étude mais le traitement d'une partie de ces thèmes avec la réalisation de structures modèles, afin de confronter les résultats de simulations à quelques résultats expérimentaux bien adaptés, pourrait être très formateur.

C.2. Autres matériaux

Tous les collages présentés jusqu'à présent font intervenir du silicium ou de l'oxyde de silicium soit avec des surfaces passivées hydrogène soit avec des groupements silanols. Il serait intéressant d'étudier d'autres types de préparation de surface (souffre, fluor...) sur le silicium ou son oxyde mais aussi sur d'autres matériaux comme le germanium, l'alumine, ou l'AsGa par exemple. Il y a déjà quelques études réalisées dans la littérature mais il serait intéressant de regarder les propriétés de ces nouveaux types de collage moléculaire. Ils pourraient résoudre certains problèmes d'applications spécifiques ou même apporter des propriétés intéressantes à des applications existantes. Mais ce genre d'études plus prospectives est assez difficile car il est nécessaire d'avoir une bonne vision d'ensemble du collage moléculaire pour vérifier l'ensemble de ses critères tout en étudiant la chimie de ces surfaces. En effet, la mise au point d'une chimie de surface sur un matériau doit aussi prendre en compte les caractéristiques qui influencent le collage moléculaire (rugosité, type de liaison disponible, diffusion des espèces, élasticité des matériaux...). Ces études pourraient aussi être très intéressantes pour les mécanismes du collage moléculaire d'une façon général. Par exemple, l'utilisation de matériaux ayant des modules d'Young très faibles (polymères, résine...) pourrait être très intéressant pour regarder l'impact des propriétés mécaniques des surfaces collées sur le collage moléculaire, outre l'intérêt évident pour certaines applications (carte à puce, détecteurs souples...).

Chapitre 99:

Applications du collage moléculaire :

les homostructures

Dans ce chapitre nous allons aborder des exemples d'application du collage moléculaire, non pas pour en faire une liste exhaustive, mais pour essayer, au travers de la réalisation de structures spécifiques, de présenter le collage moléculaire, sa mise en œuvre, ses qualités et ses limites. Dans ce chapitre nous allons aborder des exemples d'application dans le cadre du collage d'homostructures (les substrats utilisés sont de même nature). Dans un premier temps, nous allons détailler la réalisation de substrats qui présentent certaines difficultés d'élaboration induites par le collage moléculaire lui-même. Il s'agit des collages directs de surfaces de silicium hydrophiles (sans oxyde thermique) ou hydrophobes. La mise en évidence des défauts qui peuvent apparaître et les moyens de s'en affranchir permettent de bien comprendre le fonctionnement du collage moléculaire. Cette connaissance peut alors être mise à profit pour d'autres applications comme par exemple pour la réalisation de substrats nanostructurés que nous aborderons dans un deuxième temps. Avec ce dernier exemple, nous mettrons en exergue une des propriétés fondamentales du collage moléculaire : le raccord "atomique" des atomes des deux surfaces collées.

A. Le collage direct hydrophile

Le collage de deux surfaces avec un film d'oxyde très minces, typiquement inférieur à 50nm présente certaines difficultés. Ce type de collage peut directement être utilisé pour la réalisation de SOI spécifique mais, d'une façon générique, il peut être mise en œuvre pour la réalisation d'autres applications (MEMS, NEMS...). Maîtriser sa défektivité est donc très important.

Pour ce type de collage, en général, une surface avec un oxyde thermique très mince est collée avec une surface recouverte d'un oxyde natif. Cette configuration, par rapport au collage de deux oxydes thermiques, est intéressante car l'interface nécessite alors un budget thermique moins élevé pour être complètement fermée. Avec ce type de collage, si l'épaisseur d'oxyde est inférieure, typiquement, à 50nm, des défauts apparaissent lors des recuits de stabilisation. La figure 18 montre ces défauts de collage après un recuit à 500°C mais le même type de défektivité apparaît dès 200°C.

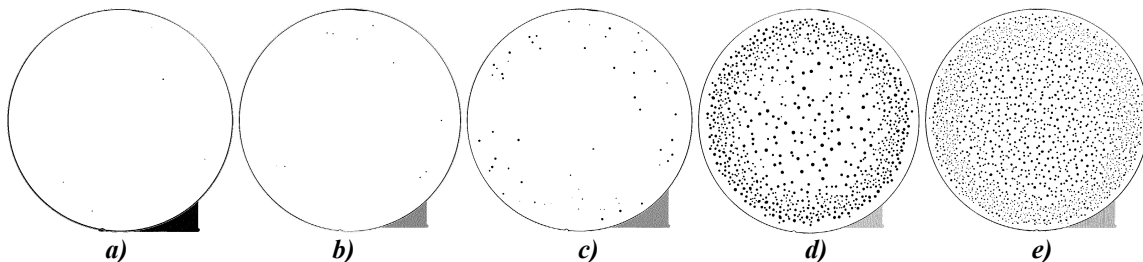


figure 18 : Caractérisation acoustique de collages hydrophiles silicium-oxyde après un recuit de 500°C, 1h pour différentes épaisseurs d'oxyde thermique : a) 100nm, b) 50nm, c) 25nm, d) 12,5nm, e) oxyde natif [FOU 2008].

Dans le cadre de l'utilisation d'une technique de transfert de films minces, si le transfert a lieu alors que l'interface présente des défauts de collage, de nombreuses zones défectueuses vont apparaître. La défektivité de l'interface doit donc être prioritairement résolue avant d'envisager tout transfert de films minces. De même, pour des applications MEMS ou NEMS, très souvent, les températures maximales autorisées sont assez faibles (400-500°C). Il est donc également important d'avoir une interface de collage exempte de défauts dans cette gamme de température.

Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé la structure qui en maximise les effets : le collage de deux surfaces recouvertes d'oxydes natifs soit le collage direct de deux surfaces de silicium hydrophile.

A.1. Optimisation de l'interface de collage hydrophile

D'après les mécanismes du collage moléculaire hydrophile développés au sein du laboratoire [VEN 2007], lors des traitements thermiques à basse température (<400°C), de l'hydrogène est généré à l'interface de collage. Cet hydrogène vient de l'oxydation du silicium par l'eau enfermée entre les deux surfaces. D'après les travaux de Mack et al. [MAC 1996] cet hydrogène semble capable de diffuser le long de l'interface de collage. A la faveur d'une faiblesse de cette dernière ou d'une particule enfermée entre les deux surfaces, l'hydrogène va pouvoir s'accumuler et former des défauts macroscopiques. Pour éviter la formation de ces derniers une première solution consiste à diminuer la quantité d'eau enfermée à l'interface de collage.

A.1.1. Diminution de la quantité d'eau interfaciale :

La méthode la plus simple pour diminuer la quantité d'eau interfaciale consiste à sécher au mieux les surfaces de silicium juste avant le collage moléculaire. Au laboratoire, nous disposons d'une machine de nettoyage chimique dotée d'un séchage avec de l'IPA gazeux utilisant de façon optimale l'effet Marangoni [REIN 2008, MAY 1978, MAR 1991]. Outre le nettoyage chimique, cette machine permet de sécher les surfaces des plaquettes de silicium avec un seuil de contamination particulaire extrêmement faible (<30 particules de diamètre supérieure à 90nm, cf. figure 19a). Mais malgré cette préparation de surface performante, comme on peut le voir sur la figure 19b, les défauts de collages sont toujours présents après un recuit à 200°C pendant 2 heures. Pour enlever d'avantage d'eau adsorbée, les deux surfaces, après ce séchage, ont été collées sous vide. Malgré un vide de 2.10^{-3} mbar, les défauts de collage continuent d'apparaître à 200°C, et ce, même avec une purge de la chambre à l'azote ou à l'oxygène ultra pur (cf. figure 20).

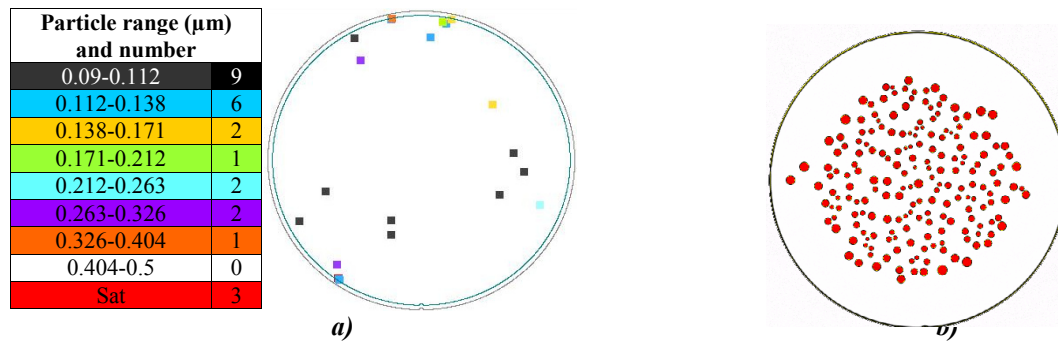


figure 19 : a) Caractérisation de la contamination particulaire juste avant le collage moléculaire avec un seuil à 90nm. b) Caractérisation acoustique de collage hydrophile silicium-silicium avec une température de recuit de 200°C pendant 2 heures.

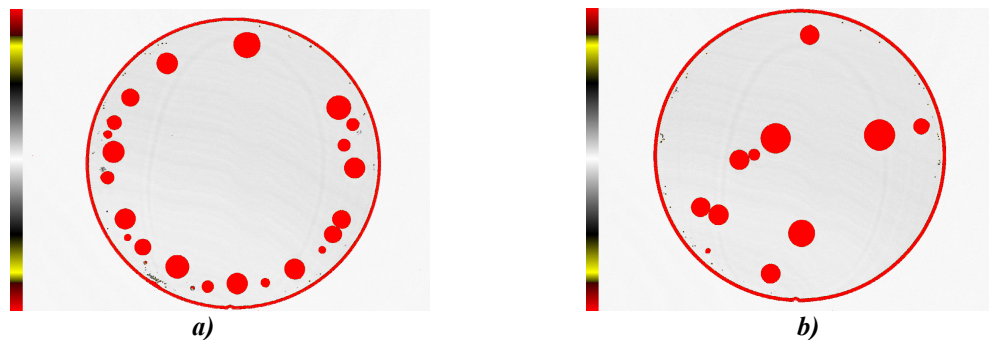


figure 20 : Caractérisation acoustique de collage hydrophile silicium-silicium réalisé sous un vide de 2.10^{-3} mbar avec une température de recuit de 200°C pendant 2 heures. Avant le collage sous vide la chambre est purgée avec a) de l'azote ou b) de l'oxygène ultra pur.

La géométrie des défauts de collage de la figure 20a n'est pas encore bien comprise. D'une façon générale, diverses géométries peuvent apparaître lors de la formation des ces défauts comme sur la figure 19b où les défauts sont au contraire plutôt au centre du collage. Lors d'études futures sur le collage moléculaire, il serait intéressant caractériser les interfaces de façon local et d'étudier l'évolution de leurs caractéristiques suivant leur localisation (le long d'un diamètre par exemple). Quoiqu'il en soit l'apparition de ces défauts de collage semble indiquer que les monocouches d'eau adsorbées sur les surfaces sont toujours présentes au moment du collage sous vide. Pour les désorber plus efficacement, nous avons chauffé sous vide les deux plaques avant de les coller (sans les refroidir). Cependant, quelque soit la température de collage, entre 50°C et 350°C, après un recuit de 400°C pendant 2 heures les défauts de collage continuent d'apparaître comme le montre la figure 21 (entre le collage en température et le recuit à 400°C, la structure est refroidie à température ambiante).

Des études de tribologie sur des surfaces d'oxyde [OPI 2003] ont montré qu'à la pression de collage (2.10^{-3} mbar), un film d'eau était encore présent à la surface d'un substrat de silicium hydrophile. Opitz et al. [OPI 2007] ont même mesuré l'épaisseur de ce film d'eau qui évolue en passant de 3nm à 1nm quand la pression est inférieure à 10mbar, puis, qui disparaît en dessous de 10^{-7} mbar. Il semble donc que la pression partielle d'eau présente au moment de notre collage (2.10^{-3} mbar) suffise à maintenir un film d'eau continu sur les surfaces collées. Les tra-

vaux ci-dessus ont été réalisés à température ambiante et non à 250°C ou 350°C, mais les résultats de la figure 21 semblent indiquer que leurs conclusions restent valables à ces températures.

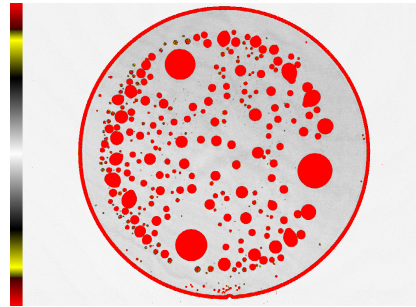


figure 21 : Caractérisation infrarouge d'un collage réalisé sous vide à 250°C pendant 10mn et recuit, après le collage, à 400°C pendant 2 heures.

Des études FTIR-MIR sont en cours pour caractériser précisément la quantité d'eau enfermée lors de ces différents collages. Il est intéressant de noter que les défauts apparaissent dès 200°C, donc à une température inférieure à la température de certains des traitements de surfaces. L'eau réagit donc différemment avec le silicium avant et après le collage moléculaire. En fait, les conditions de pression de l'eau changent drastiquement après ce dernier. L'eau y est même sous pression. Il n'y a pas encore de mesure de la valeur de cette pression mais comme l'a montré Tong et al. [GOS 1999-2], la pression qui règne au sein des défauts de collage est assez importante et peut atteindre quelques 100MPa. Même en considérant une perte de charge par un effet de conductance du à l'interface de collage, il semble raisonnable de penser que l'eau soit enfermée avec une forte pression. Son comportement est alors radicalement différent et comme l'a montré Sameshima et al. [SAM 1998], elle est alors capable de diffuser à travers une couche d'oxyde à 270°C ou à travers un oxyde natif pour oxyder le silicium sous jacent comme l'a montré Tardif et al. [TAR 2003]. Lors du collage de deux surfaces de silicium hydrophile, Ventosa et al. [VEN 2007] ont mise en évidence cette oxydation dès 150°C.

D'après Optiz et al. [OPI 2007], il existe une pression partielle d'eau en dessous de laquelle le film d'eau disparaît. Il pourrait être alors intéressant d'étudier un collage réalisé dans de telles conditions. Mais, ceci dit, le plus intéressant serait de mesurer directement la quantité d'eau présente à la surface des plaquettes sous vide juste avant le collage. Des mesures précises en ellipsométrie, par exemple, des surfaces de silicium préparées chimiquement comme pour le collage moléculaire et placées sous différents niveaux de vide, chauffées ou non, permettraient de comprendre pourquoi la quantité d'eau enfermée à l'interface dépend aussi peu des conditions du collage moléculaire.

En attendant d'obtenir ces réponses, comme il semble difficile de diminuer la quantité d'eau enfermée, nous avons regardé, après le collage, comment gérer la production d'hydrogène et éviter la formation des défauts, et ce, dès les basses températures.

A.1.2. Gestion de l'interface de collage :

Comme le montre les caractérisations par rayons X de l'interface de collage de la figure 22, par exemple, le collage commence à évoluer dès les très basses températures : 100°C-150°C. Cette figure montre notamment l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde natif témoignant de l'oxydation du silicium par l'eau enfermée à l'interface.

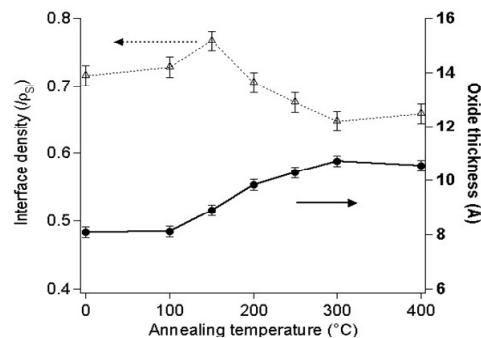


figure 22 : Caractérisation par XRR d'une interface de collage entre deux oxyde natif [VEN 2007].

Il semble donc intéressant de commencer le recuit à partir de 100°C si l'on souhaite faire évoluer l'interface de collage étape par étape et éviter la production massive d'hydrogène (provenant de l'oxydation du silicium) que provoquent les isothermes à 200°C par exemple. Des rampes lentes de montée en température permettrait peut être également à l'hydrogène de diffuser le long de l'interface dès qu'il est produit et éviter son accumulation trop rapide sur certaines zones. Nous avons donc testé un recuit long composé de rampes à 0,25°C/mn avec des paliers de 10 heures tous les 100°C jusqu'à 400°C. Comme le montre la figure 23a, appliqué à un collage sous vide à 250°C, ce type de recuit permet d'éviter complètement l'apparition des défauts de collage. De plus, si on poursuit avec des rampes lentes jusqu'à 700°C et 1100°C, l'interface de collage ne présente aucune défektivité sur toute cette gamme de températures (cf. figure 23b et c).

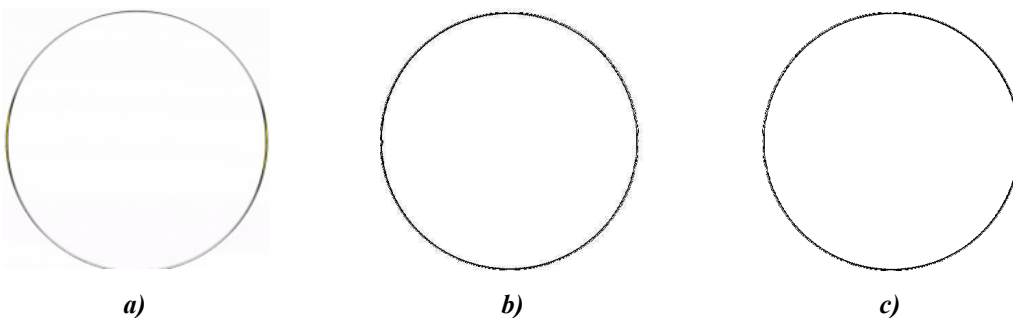


figure 23 : Caractérisation acoustique d'un collage sous vide à 250°C suivit d'un recuit long à a) 400°C, b) 700°C, 1100°C. Aucun défaut de collage n'apparaît sur toute la gamme de température.

Cependant le même recuit long appliqué à des collages réalisés à température ambiante sous vide ou à pression atmosphérique ne donne pas le même résultat (cf. figure 24).



figure 24 : Caractérisation infra rouge de deux collages a) à pression ambiante ou b) sous vide, qui ont subis un recuit long à 400°C.

Le recuit long ne suffit donc pas à éviter la formation des défauts lors des recuits thermiques de ces deux dernières conditions de collage. D'après le §A.1.1, il ne semble pas que la différence de quantité d'eau enfermée puisse expliquer ces différents comportements. En fait, il semble que ce soit les interfaces de collage, elles mêmes, qui puissent l'expliquer. En effet, comme on peut le voir sur la caractérisation en XRR de la figure 25, les interfaces de collage sous vide et sous vide en température sont bien moins fermées que pour un collage standard à température ambiante. Ceci est confirmé par les mesures d'énergie de collage à 400°C qui montrent une énergie de surface 2,5 fois plus faible entre un collage sous vide et un collage standard (300-200mJ/m² au lieu de 500mJ/m²). Avec un collage sous vide à 250°C, l'énergie de surface est même encore plus faible (200-100 mJ/m²), ce qui explique la faible défektivité observée après le recuit long. En effet, une interface aussi faiblement fermée va favoriser la diffusion de l'hydrogène. A température ambiante, d'après les travaux de Mack et al. [MAC 1996], l'hydrogène a un coefficient de diffusion de l'ordre de 10⁻⁵ - 10⁻⁷ cm²/s. Il paraît donc raisonnable de penser que pendant un recuit long à 400°C, l'hydrogène puisse parcourir quelques centimètres le long de l'interface des deux plaquettes de 20cm de diamètre.

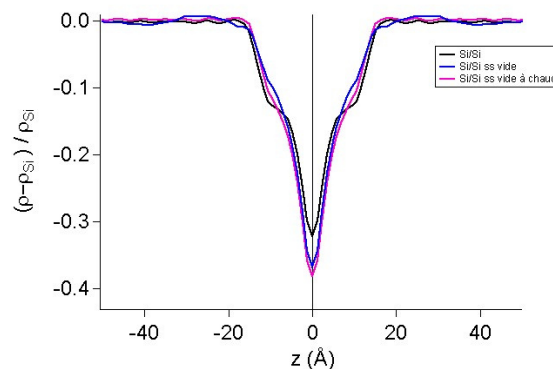


figure 25 : Caractérisation XRR de collages silicium/silicium hydrophile sans recuit thermique suivant différentes conditions de collage (standard, sous vide, sous vide à 250°C)

Comme la rugosité de surface n'est pas affectée par ce type de traitement (quelque soient les conditions de traitement de surface, la rugosité reste autour de $1,5\text{\AA}$ RMS), une explication de la baisse d'énergie de collage pourrait être la diminution de la densité de silanols en surface. En effet, l'hydrophilie est très affectée notamment par le traitement en température sous vide. Ce dernier fait en effet passer l'angle de goutte de 1° à 10° . Une partie des silanols semble s'être transformée en pont siloxane (Si-O-Si) rendant ainsi les surfaces plus hydrophobes et diminuant le nombre de liaisons hydrogènes accessibles au collage moléculaire. La modifications des types de liaisons de surface abaissent l'énergie de collage, ce qui permet alors à l'hydrogène de diffuser le long de l'interface lors des recuit long et ainsi d'éviter la formation des défaut de collage.

Cependant, le comportement des surfaces collées simplement sous vide est plus difficile à expliquer. L'énergie de collage est bien diminuée (elle est divisée par 2,5), ce qui explique l'amélioration de la défektivité. Mais ce traitement n'affecte pas de façon significative l'hydrophilie (3° - 4° au lieu de 1° - 2°). Cette baisse d'énergie lors des collages sous vide de deux surfaces de silicium n'est donc pour le moment pas bien comprise. D'autant que l'énergie du collage sous vide de deux oxydes thermiques (de 100nm d'épaisseur) est comparable au même collage oxyde-oxyde à pression ambiante! Il serait intéressant d'essayer de mieux caractériser et de comparer les évolutions des surfaces de silicium et d'oxyde de silicium sous vide.

Maintenant qu'il est possible d'obtenir des interfaces de collage sans défaut quelque soit la température de recuit, nous allons regarder comment obtenir le transfert de film mince pour l'élaboration de substrats tels que des SOI par exemple.

A.2. Transfert de film mince

Pour obtenir une structure SOI, il faut transférer un film de silicium monocristallin au dessus d'un oxyde enterré ou d'un substrat isolant comme du saphir par exemple (dans ce dernier cas on parle alors de SOS, "silicon on sapphire"). Trois grandes techniques sont utilisables pour obtenir ce film monocristallin : des techniques d'amincissement, d'implantation ionique ou des techniques de transfert de film mince. Dans ce mémoire, les techniques utilisant l'implantation d'ions oxygène pour élaborer directement au sein du silicium l'oxyde enterré ne seront pas abordées. En effet, ces dernières n'utilisent pas le collage moléculaire. Pour de plus amples information les concernant, il est possible de se rapporter à l'ensemble des travaux portant sur la technologie SIMOX ("Separation by IMplanted Oxygen"), par exemple, de Watanabe et al. [WAT 1966] ou de Izumi et al. [IZU 1978].

A.2.1. Les techniques d'amincissements

Pour obtenir un film mince de silicium, il est possible de coller deux substrats de silicium avec l'épaisseur d'oxyde enterré désiré, de stabiliser les collages à haute température et d'amincir un des deux substrats. En plus de garantir une bonne énergie de collage, le fait de pouvoir monter à haute température présente un autre avantage : si l'oxyde enterré est extrêmement mince, ou même s'il s'agit du collage de deux oxydes natifs, les défauts de collage qui peuvent apparaître lors des recuits à basses températures peuvent se résorber à haute température [BEN 2006]. Il n'est donc pas obligatoire d'utiliser des techniques de collages et de recuits particulières pour obtenir une structure finale de bonne qualité. Il faudra tout de même vérifier que les défauts de collage n'ont pas laissé des "vestiges" (surépaisseurs d'oxyde, contraintes locales...) gênants pour l'application visée.

Après le recuit de stabilisation un des deux substrats est aminci. 99% de l'épaisseur peut rapidement être enlevée par rodage. Cette technique utilise différentes roues diamantées à tailles de grains variables ayant ainsi des vitesses d'enlèvement et des épaisseurs d'endommagement différentes. Avec l'utilisation consécutive de deux roues, il est possible d'utiliser des vitesses d'enlèvement de $300\mu\text{m}/\text{mn}$ pour enlever 96% de l'épaisseur puis de terminer l'amincissement à $30\mu\text{m}/\text{mn}$ avec un endommagement final inférieur à $0,2\mu\text{m}$. Cette fine zone écrouie est ensuite retirée par une attaque chimique et/ou un polissage mécano-chimique. Ce dernier permet en même temps d'obtenir une très faible rugosité de surface d'environ 1\AA RMS.

Cette technique d'amincissement est, en général, limitée à l'obtention de films dont l'épaisseur est supérieure à $2\mu\text{m}$. En effet, à cause de l'étape de rodage, les variations d'épaisseur du substrat inférieur se répercutent au film mince (cf. figure 26). Or, il est très difficile d'avoir des substrats de silicium de 200mm voir de 300mm de diamètre avec une variation d'épaisseur inférieure au micron sur l'ensemble de la plaquette.

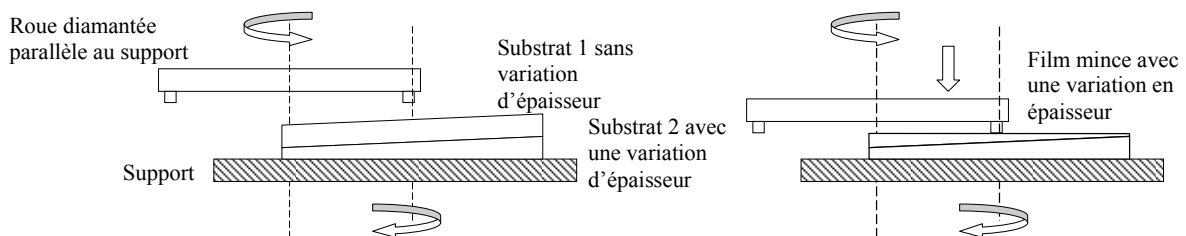


figure 26 : Principe du transfert des variations d'épaisseur du substrat au film mince par rodage.

Cette technique d'amincissement est intéressante mais présente l'inconvénient de perdre (par rodage) un substrat de silicium à chaque fois. Pour éviter cela, il faut utiliser directement une technique de transfert de film mince.

A.2.2. Les techniques de transfert de couches minces

Il existe deux grandes techniques de transfert de couches minces : Smart Cut™ et Eltran™. La technologie Eltran™ ne sera pas détaillée dans ce manuscrit ni utilisée pour l'élaboration des diverses structures présentées dans ce mémoire. Concernant cette technologie, il est possible de se référer aux travaux de Yonehara et al. [YON 1994, YON 1997] pour de plus amples informations. La technologie Smart Cut™ ne sera pas non plus explicitée dans le détail mais nous allons en faire une brève description en prenant l'élaboration d'un substrat SOI en exemple.

Contrairement à la technique utilisant le rodage [§A.2.1], l'étape d'amincissement est remplacée par une séparation des plaquettes au niveau d'une zone fragilisée par une implantation d'une espèce gazeuse. La première étape de cette technologie consiste à créer un oxyde thermique qui deviendra le futur oxyde enterré de la structure SOI. Cette plaquette oxydée est ensuite implantée, par exemple, par un bombardement d'ions H^+ . Il se crée alors, dans le volume du silicium, une zone fragilisée constituée de microcavités, localisée à une profondeur qui dépend de l'énergie d'implantation [LAG 2000, BRU 1995, POU 1996]. Après un nettoyage, cette plaquette est collée par adhésion moléculaire sur un autre substrat de silicium. Si un recuit est appliqué à cette structure, une fracture peut être obtenue au niveau de la zone fragilisée conduisant à la structure SOI (cf. figure 27).

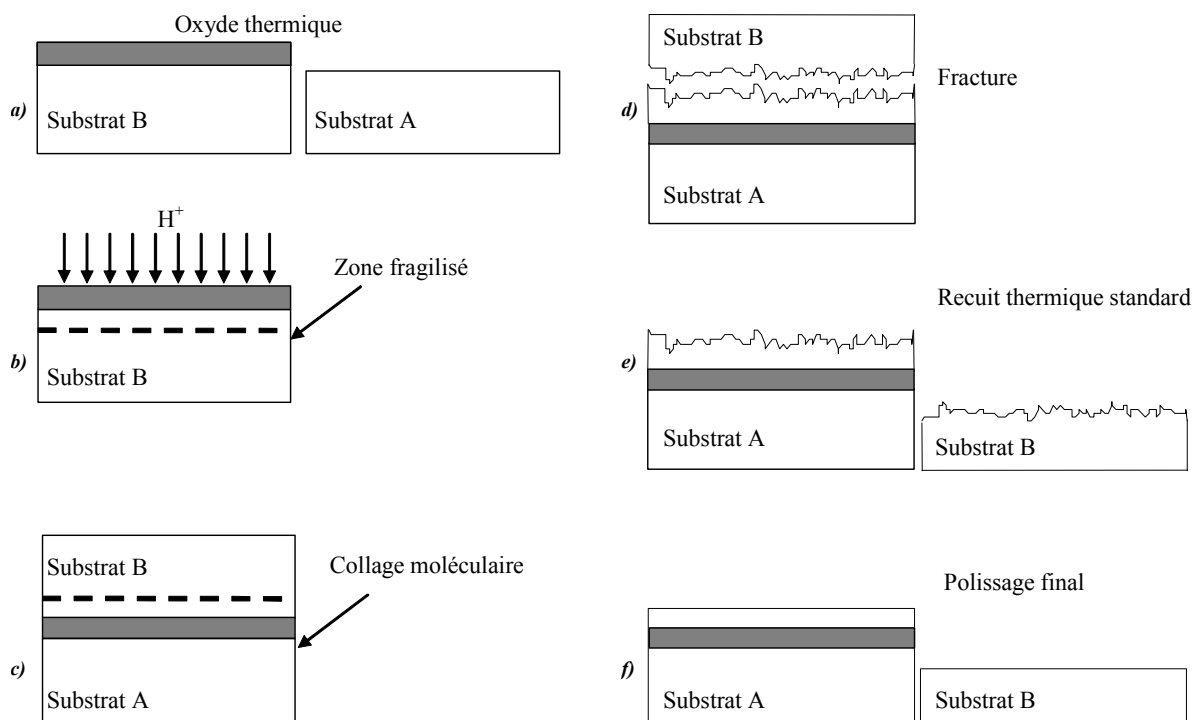


figure 27 : Réalisation de matériau SOI par le procédé Smart-Cut®. a) Une plaquette de silicium est oxydée. b) Cette plaquette est implantée par de l'hydrogène avec une dose d'environ 5.10^{16} at./cm². Cette implantation

™ Marque déposée par la société CANON.

crée une zone fragilisée. c) Les deux substrats A et B sont collés ensemble. d) Une étape de séparation permet la fracture dans la zone implantée. e) On stabilise le collage au moyen d'un recuit thermique, si nécessaire. f) Après un léger polissage final, la structure SOI est achevée et on peut réutiliser le substrat B dans un nouveau cycle. Sur cette figure, les échelles de hauteur ne sont pas respectées et dans certains cas très exagérées notamment en ce qui concerne la rugosité obtenue après la fracture.

Afin de consolider et de stabiliser l'interface de collage, la structure SOI subit ensuite un recuit à haute température (typiquement 1100°C). La structure finale est alors obtenue après un léger polissage mécano-chimique qui élimine la rugosité induite par la fracture et qui ajuste l'épaisseur de la couche superficielle de silicium. Pour de plus amples informations sur cette technologie, il est possible de se référer aux travaux de Bruel et al. [BRU 1995, BRU 1997], Pומרol [POU 1996] et le site Internet de SOITEC [www.soitec.fr].

Avec la technologie Smart Cut™, il est impératif d'avoir une interface de collage sans défaut au moment de la séparation du film mince qui a lieu entre 300°C et 500°C en général. Si l'on colle deux surfaces de silicium avec seulement leur oxyde natif, il est donc obligatoire d'utiliser une technique de collage et/ou de recuit thermique particulière comme le collage sous vide à 250°C suivi d'un recuit long comme décrit ci-dessus. Les premiers essais ont été réalisés avec une énergie et une dose d'implantation de 76keV et 6.10^{16} at/cm². Au cours du recuit long, la fracture de procédé Smart Cut™ s'est produite au début du palier de 10 heures à 400°C, mais aucun film n'a été transféré ! Les plaquettes se sont séparées au niveau de l'interface de collage. Si on regarde de plus près les surfaces des plaquettes, nous pouvons voir que les microfissures du procédé Smart Cut™ ne sont pas identiques entre le centre et les bords de la plaquette (cf. figure 28).

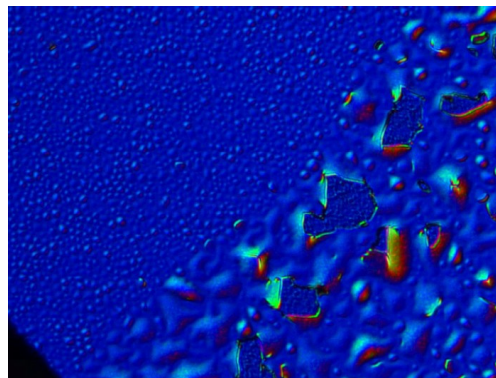


figure 28 : Caractérisation par microscopie optique de la surface d'une plaque implantée après un collage silicium-silicium sous vide à 250°C et un recuit long de 100°C à 400°C. A gauche de l'image, c'est le bord des plaquettes où le chanfrein empêche les plaques d'adhérer. A droite les deux plaquettes sont restées collées un certain temps pendant le mûrissement des microcavités.

En bord de plaquette, les deux substrats ne sont pas collés à cause des chanfreins. Les microfissures mûrissent donc sans raidisseur, elles peuvent s'étendre perpendiculairement à la surface beaucoup plus facilement, ce qui limite leur extension latérale. En revanche, les microfissures sous le collage moléculaire sont beaucoup plus larges. Elles ont mûri alors que les pla-

quettes étaient encore collées. L'interface de collage a donc cédé au cours du mûrissement des microfissures comme si ces dernières avaient réussi à décoller les plaquettes. Pour résoudre ce problème il faudrait augmenter l'énergie de collage, mais c'est pour le moment incompatible avec le collage à chaud sous vide. Cependant, comme il semble que la poussée des microcavités soit responsable du décollement, nous avons décidé d'augmenter l'énergie d'implantation pour les enterrer plus profondément. En outre, l'augmentation de l'énergie d'implantation permet de retarder le moment (en temps et en température) où, sans contre plaque, les microcavités commencent à faire des cloques en surface : le « bullage » est retardé. Le collage moléculaire peut donc se renforcer plus longtemps ce qui augmente son énergie. Avec une énergie d'implantation de 160keV, nous avons alors réussi à obtenir le transfert sur plus de 95% de la surface comme le montre la figure 29a. Il y a seulement quelques zones non transférées et quelques bulles (roses). Cette faible défektivité résiduelle devra être éliminée mais par rapport à un collage standard suivi d'un recuit de transfert rapide (200°C à 500°C avec une rampe de 5°C/mn) la densité de défauts de transfert est grandement diminuée (cf. figure 29b).

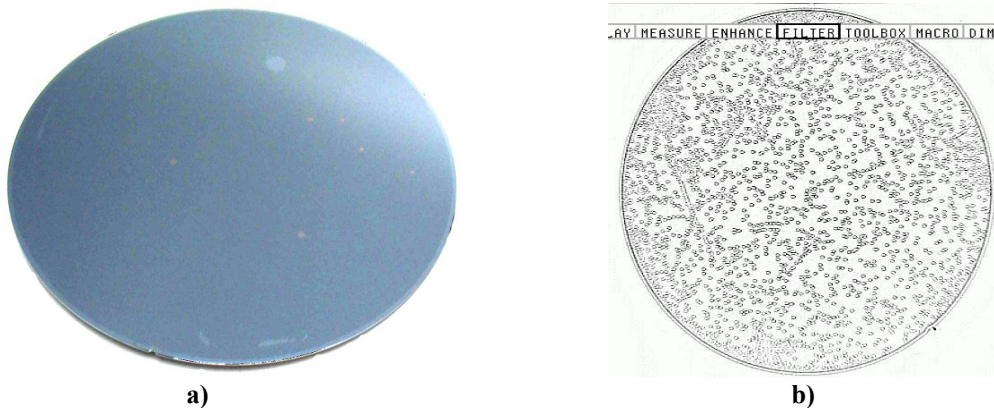


figure 29 : a) Photographie d'un transfert silicium-silicium hydrophile avec une implantation à 160keV, un collage sous vide à 250°C et un recuit long de 100°C à 400°C. 95% de la surface est transférée, quelques zones non transférées et quelques cloques (roses) sont visibles. b) Comparaison avec une image optique en contraste d'interférence du même transfert mais avec un collage et un recuit standard. Les défauts de transfert sont très majoritairement des zones non transférées.

Bien évidemment pour stabiliser ce SOI, il ne faut pas oublier que le collage hydrophile n'a pas fini d'évoluer à cette température. Des défauts de collage peuvent encore apparaître. Il faut donc continuer les recuits thermiques en utilisant des rampes lentes de montée en température. Nous avons réussi à stabiliser le SOI de la figure 29 en montant de 200°C à 700°C avec une rampe de 1°C/mn. Après avoir atteint 700°C, il est possible alors d'utiliser les procédés standard pour terminer la fabrication du SOI.

Pour augmenter la qualité de ce transfert, plusieurs voies sont à explorer. Il faudrait tout d'abord essayer d'augmenter l'énergie de collage des collages à chaud sous vide mais on risque alors de perdre le bénéfice d'avoir une interface de collage peu fermée pour favoriser la diffusion de l'hydrogène lors du recuit long. Ceci dit une optimisation des conditions de col-

lage pourrait permettre de gagner un peu d'énergie tout en évitant l'apparition des défauts. Une autre solution pourrait venir des conditions d'implantation qui permettent de retarder le transfert (et donc le cloquage) pour pouvoir atteindre 500°C ou 600°C et renforcer d'autant l'énergie du collage moléculaire. Bien évidemment, la meilleure solution consisterait à éviter toute production d'hydrogène. Dans le cas d'un collage silicium-silicium, il faudrait déjà éliminer toute l'eau adsorbée, sans pour autant perdre les groupements silanols qui permettent, à priori, l'obtention de fortes énergies de collage. Et même dans cette hypothétique condition de collage, la condensation des silanols en liaisons siloxanes (inter ou intra-surface) suffirait peut être à générer assez d'eau et, en conséquence, assez d'hydrogène pour faire apparaître les défauts de collage. Une autre solution pourrait être d'élaborer une couche en surface ou en subsurface qui stockerait l'hydrogène suffisamment longtemps pour éviter la formation des défauts de collage. Mais si l'on souhaite le collage direct de deux cristaux de silicium, cette couche doit en plus pouvoir s'éliminer, comme lors de traitements à haute température. Des traitements plasma pourraient par exemple apporter une solution comme présenté par Wang et al. [WAN 2008]. Bien évidemment, d'autres traitements de surface pourraient aussi être très intéressants (dépôt de couches comme du silicium amorphe, l'emploi de solvant spécifiques...). Un autre moyen d'obtenir le transfert d'une couche mince de bonne qualité avec ce type de collage est d'utiliser conjointement les deux techniques d'amincissement.

A.2.3. L'utilisation conjointe des deux techniques

L'utilisation conjointe des deux techniques précédentes présente l'avantage de découpler la réalisation du film mince de l'élaboration de la structure finale. Par exemple pour réaliser un SOI avec un oxyde enterré très mince (l'équivalent de deux oxydes natifs par exemple), il est possible d'utiliser séquentiellement les deux technologies. Tout d'abord, un SOI "standard" avec un oxyde enterré de 145nm est réalisé par Smart Cut™ (ou une autre technique permettant d'obtenir un film monocristallin mince et homogène en épaisseur Eltran™, BESOI ("Back Etch SOI") [LAS 1985]). Le film de silicium est alors collé sur un deuxième substrat de silicium avec seulement deux oxydes natifs à l'interface de collage. Lors du recuit de stabilisation, les défauts de collage vont apparaître au dessus de 200°C puis disparaître au dessus de 1000°C. Ensuite, comme indiqué sur la figure 30, on enlève par rodage le substrat du SOI en s'arrêtant à quelques dizaines de microns de son oxyde enterré. Ce dernier va alors être utilisé comme couche d'arrêt lors d'une attaque chimique sélective (dans le cas du silicium et de l'oxyde de silicium, le TMAH (Tetramethylammonium hydroxide) est couramment utilisé). Cette attaque chimique permet de s'affranchir des variations d'épaisseur du substrat rodé et d'obtenir au final un film mince et homogène en épaisseur. L'oxyde qui a servi de couche

d'arrêt est enlevé par désoxydation chimique avec une solution à base d'acide fluorhydrique par exemple.

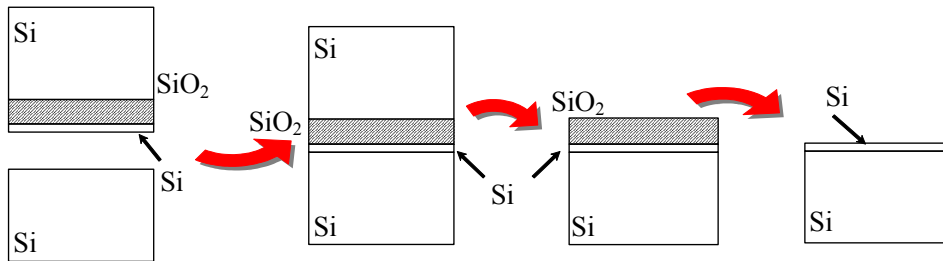


figure 30 : Principe du transfert d'un film mince par collage et amincissement.

L'utilisation conjointe des deux technologies est très intéressante car elle permet de réaliser de nombreuses structures ayant besoin d'un film mince et homogène en épaisseur, sans avoir à optimiser spécifiquement les techniques de transfert de couches. Mais elle présente l'inconvénient de perdre (par rodage) un substrat de silicium à chaque fois.

Un autre exemple de substrat présentant des difficultés au niveau de la mise en œuvre du collage moléculaire est la réalisation de la même structure mais sans aucun oxyde entre les deux monocristaux de silicium. En effet, dans ce cas, ce seront deux surfaces hydrophobes de silicium passivées par des liaisons Si-H qui seront collées. A l'interface de collage, lors des recuits thermiques, comme dans le cas hydrophile, il va falloir gérer la présence de l'hydrogène et des potentiels défauts qu'il pourrait engendrer.

B. Le collage direct hydrophobe :

Pour certaines applications il est intéressant de transférer un film de silicium directement sur un autre substrat de silicium sans couche d'oxyde intermédiaire. Par exemple, pour la fabrication de transistor CMOS optimisés, obtenir un film de silicium avec une orientation $\langle 011 \rangle$ sur un substrat d'orientation $\langle 001 \rangle$ peut être intéressant. En effet, la mobilité des trous est plus importante avec un film d'orientation $\langle 011 \rangle$ alors que les électrons préfèrent l'orientation $\langle 001 \rangle$ [YAN 2006]. Yin et al. [YIN 2006] ont montré comment il est possible à partir d'un bicouche $\langle 011 \rangle / \langle 001 \rangle$ d'obtenir une surface avec des domaines $\langle 011 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ compatibles avec la réalisation de CMOS. Nous verrons également dans la suite de ce manuscrit que le transfert de film de silicium avec un collage hydrophobe peut être utile pour bien d'autres applications. Malheureusement, comme dans le cas hydrophile, de nombreux défauts de collage apparaissent lors des recuits thermiques. Avant d'envisager le transfert de film mince, il faut

donc également trouver une technique de collage et/ou de recuit évitant la formation de ces défauts.

B.1. Optimisation de l'interface de collage :

A priori, à l'interface de collage hydrophobe, une seule espèce peut générer les défauts de collage : l'hydrogène. Comme l'énergie de collage hydrophobe est très faible et évolue lentement (cf. figure 7), l'interface reste relativement ouverte tout au long du recuit thermique à basse température. Ce faible taux de fermeture est également mis en évidence par la caractérisation XRR de l'interface à différentes températures (cf. figure 31).

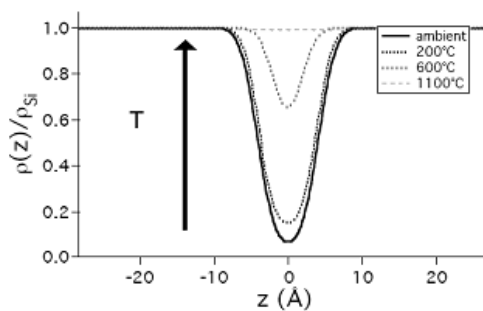


figure 31 : Caractérisation XRR de collages hydrophobes avec différentes températures de recuit [RIE 2006].

Par ailleurs, l'hydrogène étant produit à différentes températures suivant le type de liaisons Si-H dans lequel il est impliqué [GUP 1988, LIN 1999, NIW 1999], l'utilisation de recuits lents devrait permettre de le faire diffuser petit à petit le long de l'interface. En effet, comme le montre la figure 32, avec un recuit long constitué de paliers de 10 heures tous les 100°C et avec des rampes de 0,25°C/mn, il est possible d'éviter l'apparition des défauts de collage. Si l'on poursuit ce type de recuit lent jusqu'à 700°C (ou plus), aucun défaut n'apparaît également. Il est intéressant de noter qu'avec ce type de recuit long, l'énergie de collage est deux fois plus importante à 400°C qu'avec un recuit standard (400mJ/m² au lieu de 200mJ/m²)



figure 32 : Caractérisation acoustique d'un collage hydrophobe avec l'utilisation de recuit long jusqu'à a) 400°C et b) 700°C.

Le fait que l'hydrogène soit produit à différentes températures et que l'interface soit vraiment très large (très faible énergie de collage), nous a permis d'optimiser le temps de ce recuit.

Nous avons réussi à diminuer de plus de 60% sa durée en supprimant les paliers à 100°C, 300°C et 400°C, et en augmentant les rampes à 0,5°C/mn. Le palier de 10 heures à 200°C semble en revanche nécessaire. Comme les Si-H₂ désorbent juste au dessus de 200°C [LIN 1999], ce palier permet peut être d'évacuer l'hydrogène venant de ce type de liaisons qui est majoritairement présent sur les surfaces traitées par HF [TER 1998] et ceci en ayant une cinétique lente de désorption. Au-delà de 400°C, tous les types de liaison Si-H_x devraient avoir désorbées [LIN 1999, GUP 1988], il ne devrait donc plus exister de source d'hydrogène à l'interface de collage. Après le recuit de 10 heures à 400°C, il est en effet possible de passer brusquement de 400°C à 700°C sans faire apparaître de défaut, ce qui est une importante différence avec les collages hydrophiles. Cette possible complète disparition de l'hydrogène à 400°C pourrait aussi expliquer l'augmentation de l'énergie de collage avec l'utilisation des recuits longs, mais c'est encore à démontrer.

Pour poursuivre cette étude sur les collages hydrophobes, il serait intéressant de caractériser finement l'évolution des différentes liaisons Si-H_x en fonction des températures de recuit. Il existe déjà des travaux dans la littérature sur cette thématique, mais comme il est maintenant possible d'obtenir une interface de collage sans défaut sur toute la gamme de température, l'interprétation des résultats devrait être grandement simplifiée. Les défauts de collage peuvent en effet perturber la mesure FTIR par exemple, notamment, s'ils sont présents sur le parcours du faisceau infra rouge.

Maintenant que l'on obtient des interfaces sans défaut, nous allons regarder comment transférer un film mince monocristallin de silicium avec ce type de collage hydrophobe.

B.2. Transfert de film mince

Comme pour les collages hydrophiles, il est possible d'utiliser soit des techniques d'amincissement, soit des techniques de transfert de film mince.

B.2.1. Les techniques d'amincissement

Avec le même principe que pour le collage hydrophile, il est possible par rodage d'obtenir un film de silicium collé directement sur un substrat de silicium. Ce film peut être très mince si on utilise un SOI comme substrat de départ comme dans l'exemple de la figure 33 où un film de 5nm (en moyenne) a été reporté par collage moléculaire hydrophobe sur un substrat de silicium.

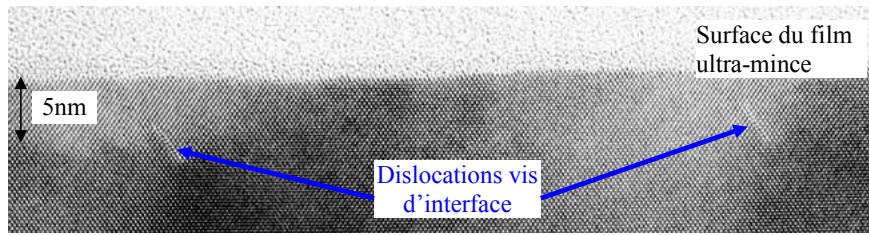


figure 33 : Caractérisation par microscopie électronique en transmission du transfert d'un film de silicium $\langle 001 \rangle$ de 5nm d'épaisseur sur un substrat de silicium $\langle 001 \rangle$.

Il est même possible d'obtenir ce bicouche au sein du film d'un SOI si on utilise deux substrats SOI (cf. figure 34).

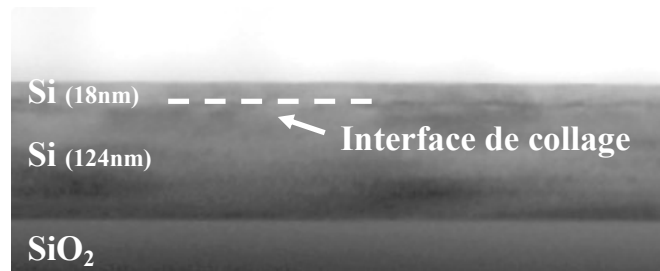


figure 34 : Caractérisation par microscopie électronique en transmission du transfert d'un film de silicium $\langle 001 \rangle$ de 18nm d'épaisseur sur un film de silicium $\langle 001 \rangle$ de 124nm d'une structure SOI.

Cependant contrairement au collage hydrophile, il est ici très important de ne pas générer de défaut de collage dans l'étape de recuit thermique avant celle d'amincissement. En effet, même si les défauts de collage disparaissent à haute température, leur impact sur l'interface de collage est assez important. Comme on peut le voir sur la figure 35 en lumière rasante, les défauts de collages ont laissé une signature optique. L'origine de cette dernière se comprend très facilement en caractérisant par microscopie électronique à transmission (MET) l'interface de collage. Au sein des zones qui ont une signature optique, de nombreux précipités d'oxydes sont présents. Nous ne savons pas encore s'il s'agit de précipités ou de COPS (amas de lacunes dont les parois sont oxydées) mais en dehors de ces zones aucun précipité n'est détecté.

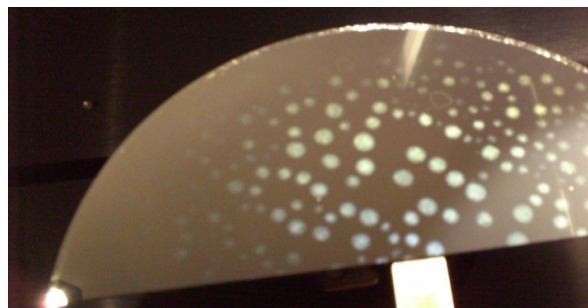


figure 35 : Caractérisation en lumière rasante du transfert par amincissement d'un film mince de silicium avec un collage hydrophobe dont le recuit thermique n'a pas été optimisé pour éviter les défauts de collage.

B.2.2. Les techniques de transfert de couche mince

Pour utiliser la technologie Smart Cut™, il semble que l'énergie des collages hydrophobes soit vraiment trop faible : pas de zone transférée même avec une énergie d'implantation im-

portante (210keV) comme on peut le voir sur la figure 36 avec une plaque de 100mm de diamètre. Avec les collages hydrophiles, il a été nécessaire de dégrader l'énergie de surface afin d'obtenir une interface sans défaut, mais ici, l'énergie des collages hydrophobes est intrinsèquement très faible, trop faible pour cette technique de transfert de film mince.



figure 36 : Caractérisation en lumière rasante du transfert par Smart Cut™ d'un film mince de silicium avec un collage hydrophobe avec des substrats de 100mm de diamètre. Aucun film n'est transféré.

Pourtant, l'énergie de collage avec l'utilisation des recuits longs est deux fois plus importante qu'avec un traitement thermique standard : 400mJ/m^2 au lieu de 200mJ/m^2 . Et cette valeur est bien plus forte qu'avec un collage hydrophile à chaud sous vide (200mJ/m^2) avec laquelle la technologie Smart Cut™ a pourtant bien fonctionné. Cette différence de comportement n'est pas comprise pour le moment. Il serait donc intéressant d'étudier plus en détails l'impact des collages hydrophobes sur la technologie Smart Cut™. L'élimination de l'oxyde enterré permet peut être à l'hydrogène implanté d'entrer en interaction avec l'interface de collage ce qui perturberait le transfert. En parallèle de l'étude de l'évolution de la zone implantée, il faudrait également augmenter l'énergie des collages hydrophobes. Dans cet optique, certains traitements de surface semblent prometteurs. Par exemple, Tong et al. [TON 2003] ont réussi à obtenir des énergies très importantes ($>2200\text{mJ/m}^2$ à 400°C) en amorphisant le silicium par des implantations d'ions Arsenic juste avant le collage moléculaire. Ces expériences ne semblent cependant pas faciles à reproduire [AMI 2003]. Dans le laboratoire, nous avons décidé d'utiliser plutôt un dépôt de silicium amorphe avec lequel nous obtenons 800mJ/m^2 à 400°C . D'après Tong et al., ces valeurs très importantes d'énergie proviendraient seulement d'une solubilité accrue de l'hydrogène au sein du silicium amorphe ce qui permettrait à l'interface de créer un maximum de liaisons covalentes Si-Si. Mais le changement des propriétés mécaniques des surfaces collées pourrait tout aussi bien expliquer ces valeurs d'énergie. En effet, dans un modèle de contact de surfaces rugueuses [RIE 2006], si les aspérités (dues à la rugosité des surfaces) peuvent s'écraser de façon beaucoup plus importante, le nombre de liaisons covalentes va augmenter très fortement ainsi que l'énergie de collage. Il est malheureusement très difficile de simuler l'impact d'une modification des propriétés mécaniques des surfaces pour l'obtention de fortes énergies de collage. Le modèle développé par Rieutord et al. [RIE

2006], se place dans le cas où les aspérités sont peu déformées et pas trop proches les unes des autres. Mais pour simuler des interfaces de collage présentant des énergies aussi élevées, cela impose des taux de fermeture/déformation importants et les aspérités ne peuvent plus être traitées indépendamment les unes des autres. Le recours à la simulation atomistique ou par éléments finis pourrait apporter quelques éléments de réponse. Une combinaison des deux mécanismes (piégeage de l'hydrogène, déformation mécanique des aspérités) n'est cependant pas à exclure.

Comme précédemment, avec ces interfaces exemptes de défauts, il serait très intéressant de reprendre les études sur les mécanismes du collage moléculaire hydrophobe, notamment en fonction des différents traitements de surface. Le couplage des caractérisations par rayons X et par FTIR pourrait permettre de comprendre l'origine exacte des différentes valeurs d'énergie de collage obtenues.

Même sans tenir compte de la problématique du transfert de couche par le procédé Smart Cut™, la maîtrise du collage hydrophobe en termes de défektivité et d'énergie de collage est très intéressante pour beaucoup d'autres applications. En effet, le collage hydrophobe permet de coller atomiquement deux cristaux et donc d'obtenir un raccord cristallin. Ceci peut être très intéressant par rapport au collage hydrophile où la présence de l'oxyde de silicium amorphe « isole » (cristallographiquement parlant) les deux parties de l'homostructure. Or, ce raccord cristallin peut avoir des conséquences très importantes par exemple sur les caractéristiques électriques de l'interface [BEN 1996b] ou sur la densité et la répartition des défauts engendrés par le collage [BEN 1996, BEN 1994]. En maîtrisant ce raccord, il est même possible de tirer avantage des défauts cristallins créés à l'interface de collage et d'élaborer de nouveaux types de substrats comme dans le cas des substrats « Twistés ».

C. Les substrats « Twistés »

L'objectif des substrats « Twistés » est de permettre de contrôler l'organisation latérale de nanostructures en créant des sites périodiques de nucléation. Ces substrats ont fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques années au sein de différents laboratoires du CEA Grenoble. Dans ce manuscrit, l'ensemble de ces développements ne sera pas présenté dans le détail mais nous verrons l'apport du collage moléculaire pour l'élaboration de ces substrats et les principaux résultats obtenus. Pour des informations détaillées sur cette application, il est pos-

sible de se référer aux différents travaux antérieurs [BEN 1996, FOU 2001, ROU 2002, LER 2003, PER 2004, BAV 2007].

C.1. Elaboration des substrats Twistés

C.1.1. Intérêt de l'utilisation du collage moléculaire

Le cœur des substrats Twistés est la création et le contrôle, par le collage moléculaire, de dislocations utilisées ensuite pour créer des sites de nucléation. Il existe différentes méthodes pour obtenir des réseaux de dislocations [BAV 2007]. Les obtenir par le collage moléculaire hydrophobe de deux monocristaux de silicium présente trois avantages :

- Tout d'abord, les dislocations sont confinées dans le plan de l'interface. En effet, elles sont créées lors du raccord cristallin de deux cristaux, déjà existants, mais désorientés l'un par rapport à l'autre. Elles relaxent la contrainte engendrée par cette désorientation cristalline qui se trouve uniquement dans le plan de l'interface de collage. La « cause » de la création des dislocations est donc uniquement à l'interface contrairement par exemple au cas de la relaxation plastique d'une hétéro-épitaxie. Dans ce dernier cas, juste avant de créer les dislocations, l'ensemble de la couche est sous contrainte et c'est l'ensemble de l'énergie élastique emmagasinée sur toute l'épaisseur de la couche qui va permettre aux dislocations de se former. Ces dernières ne vont donc pas obligatoirement apparaître uniquement à l'interface entre les deux matériaux. Dans certains cas, elles prennent même naissance à la surface de la couche contrainte et se propagent ensuite au travers de cette dernière [GAO 1999]. Par ailleurs, lors de la formation d'un joint de grains par collage moléculaire, les deux cristaux que l'on colle sont relativement épais. Du point de vue des dislocations, les deux milieux de part et d'autre de l'interface sont équivalents. Le système ne gagne donc pas, en terme d'énergie, à les faire sortir de l'interface. Faire bouger les dislocations lui coûterait même au moins l'énergie nécessaire au mouvement de chacune d'elles sans même prendre en compte le fait qu'elles sont en interaction au sein d'un réseau.

- Le second avantage est la périodicité quasi parfaite du réseau de dislocations créé. En effet, comme les dislocations sont confinées à l'interface de collage, elles peuvent interagir fortement entre elles et se placer à leur distance d'équilibre. Cette distance dépend alors de l'amplitude de la désorientation, de la symétrie et du paramètre des mailles cristallines des deux cristaux collés. Par de simples considérations géométriques, nous verrons qu'il est possible de calculer cette périodicité dans le cas particulier du collage de deux monocristaux de silicium $\langle 001 \rangle$ mais de nombreux travaux dans la littérature permettent d'établir sa formula-

tion mathématique exacte pour tous les joints de grains, notamment avec les formules de Frank et al. [FRA 1950, HUL 1968, PRI 2006].

- Le dernier avantage est la localisation précise du joint de grain. Il est possible de fabriquer un joint de grain par la déformation mécanique d'un cristal et le réarrangement des dislocations produites [HUL 1968] mais il est alors très difficile de maîtriser exactement le plan du joint de grain. En revanche avec le collage moléculaire si un des cristaux est sous la forme d'un film mince de silicium, il est possible de le localiser précisément et même de s'en approcher très près.

Le collage moléculaire est donc bien adapté à la création de réseaux de dislocations bien localisés et périodiques. En outre, il permet également de contrôler très précisément les désorientations cristallines et donc la périodicité des dislocations comme nous allons le voir.

C.1.2. Les désorientations cristallines

Il existe deux grands types de désorientations cristallines possibles lors d'un collage moléculaire d'une homostructure. La désorientation de torsion et celle de flexion qui proviennent respectivement de la rotation entre les deux cristaux et de la vicinalité des deux surfaces collées (cf. figure 37a et b). Il se crée alors des joints de grains de torsion et de flexion (cf. figure 37c et d). Nous allons d'abord détailler ces deux type de joints de grain et nous verrons ensuite comment contrôler leur périodicité.

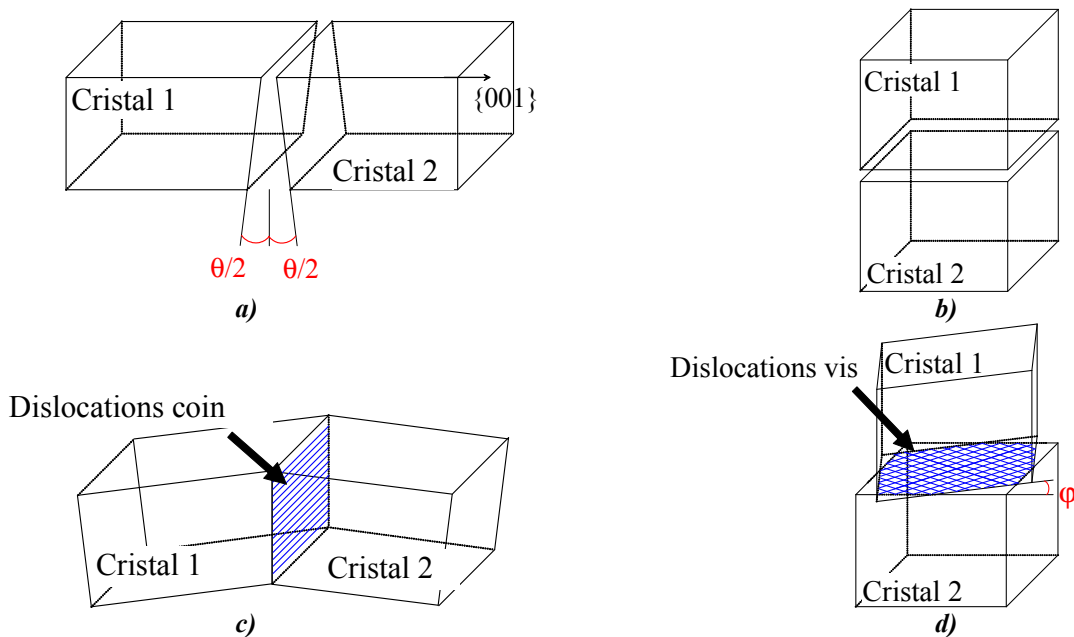


figure 37 : Les différentes désorientations cristallines possibles lors d'un collage moléculaire et les dislocations qu'engendre le raccordement cristallin. a) et c) la flexion : les deux surfaces collées font un angle $\theta/2$ avec le plan cristallin $\{001\}$ par exemple. Lors du raccordement, ces deux désorientations produisent un réseau unidimensionnel de dislocations coin. b) et d) la torsion : un des deux cristaux est tourné d'un angle ψ autour d'un axe perpendiculaire au futur joint de grains. Après le raccordement cristallin, ce dernier type de désorientation engendre un réseau bidimensionnel de dislocations vis.

Joint de grains de torsion

Lors d'un collage moléculaire, si les deux cristaux présentent une désorientation en rotation, des contraintes périodiques vont apparaître avec la formation des liaisons covalentes. En effet, il est très facile de se rendre compte, avec une simple figure de Moiré, qu'il existe des zones de coïncidence et des zones où les colonnes atomiques ne sont pas les unes en face des autres lors de la superposition des deux cristaux (cf. figure 38a).

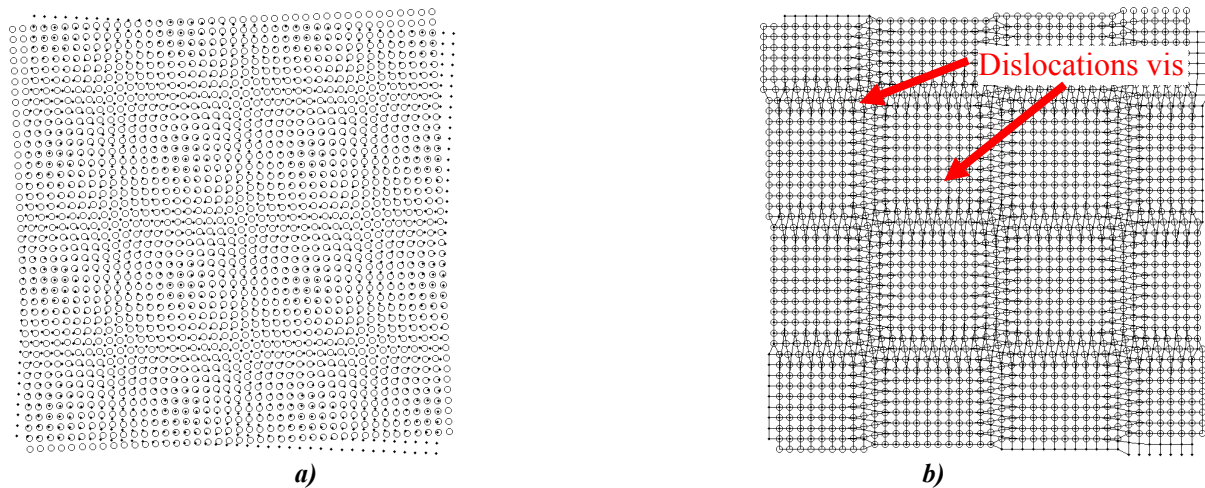


figure 38 : a) Image de Moiré entre les deux réseaux cristallins posés l'un sur l'autre pour des surfaces de silicium {001}. Chaque cristal est tourné d'un angle $\psi/2$. L'horizontale et la verticale sont à peu près suivant les directions $\langle 011 \rangle$. b) Après la déformation élastique de certaines colonnes atomiques et le réarrangement des atomes au niveau des zones de mauvaise coïncidence, nous voyons apparaître le réseau carré de dislocations vis.

Dans les zones de bonne coïncidence, les colonnes atomiques de chaque cristal vont se décaler élastiquement pour accommoder le décalage cristallin. Cependant, plus on s'éloigne du centre de ces zones, plus l'énergie nécessaire à la déformation des colonnes est importante. A une certaine distance, il est même énergétiquement plus favorable de changer de colonnes atomiques pour continuer le raccordement d'un cristal avec l'autre (cf. figure 38b). C'est ce décalage qui provoque l'apparition des dislocations. Or ce décalage se produit dans le plan de l'interface, le long de la dislocation, ce sont donc des dislocations vis qui accommodent la désorientation de torsion. Si on prend un zoom de la figure 38a, comme chaque réseau est décalé de $\psi/2$, $\sin(\psi/2) = x/d$ (cf. figure 39). d est la distance entre deux zones de bonne coïncidence, c'est donc également la distance entre deux dislocations. Comme x est la moitié de la distance entre les deux atomes adjacents de la surface {001} le long de la direction $\langle 011 \rangle$, x est égal à $(a\sqrt{2})/2$. On obtient alors :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{4\sin(\psi/2)}$$

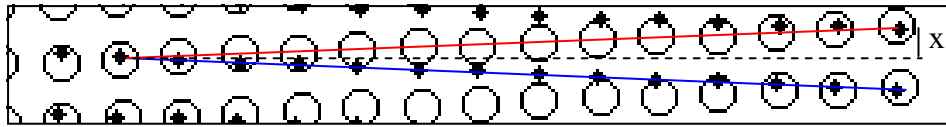


figure 39 : Zoom de la figure 38a entre deux zones adjacentes de bonne coïncidence. Les deux cristaux sont tournés de $\psi/2$ par rapport à une direction moyenne de référence.

D'une façon générale, d'après la formule de Frank [FRA 1950] appliquée au cas particulier de deux surfaces de silicium $\{001\}$, nous obtenons, pour une désorientation de torsion, un réseau carré de dislocations le long des directions $\langle 011 \rangle$ dont le pas est :

$$d = \frac{b}{2\sin(\psi/2)}$$

où b est le module du vecteur de Burgers des dislocations vis et ψ l'angle de torsion.

Dans le cas de deux surfaces de silicium $\{001\}$, le vecteur de Burgers des dislocations vis le long de $\langle 011 \rangle$ est $a/2\langle 011 \rangle$ [ROU 2002, BEN 1996] (a est le paramètre de maille du silicium). Avec la formule précédente, nous obtenons alors une distance entre dislocations de :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{4\sin(\psi/2)}$$

où a est le paramètre de maille du silicium et ψ l'angle de torsion.

Joint de grains de flexion

Lors d'un collage moléculaire, une deuxième source de désorientation peut provoquer l'apparition d'un autre réseau de dislocations. En effet, les deux surfaces que nous mettons en contact ne sont jamais parfaites et elles présentent notamment un certain désalignement, une erreur de coupe ou, en terminologie anglaise, un "miscut", par rapport au plan cristallin idéal d'une surface $\{001\}$ par exemple. Ces surfaces sont dites vicinales avec un certain angle, θ_s , de désalignement. Cet angle est défini entre le vecteur normal à la surface et le vecteur normal aux plans cristallins (cf. figure 40a). Cet angle est appelé angle de vicinalité ou angle d'erreur de coupe. Commercialement, une surface de silicium $\{001\}$, par exemple, présente toujours un angle de vicinalité de quelques dixièmes de degré par rapport à la direction nominale $\langle 001 \rangle$ (les spécifications commerciales sont de $\pm 1^\circ$). Lorsque nous collons deux surfaces vicinales ensemble, le raccordement cristallin doit prendre en compte ce désalignement des plans cristallographiques (θ_{s1} et θ_{s2}). Comme on peut le voir sur la figure 40, le rattrapage atomique se fait cette fois perpendiculairement à l'interface, donc, perpendiculairement à la ligne de dislocation : c'est donc un réseau de dislocations coin qui relaxe la désorientation de flexion (cf. figure 40b). Il est très important de noter que ce n'est pas exactement les angles de

vicinalité de chaque surface qu'il faut prendre en compte, mais le désalignement relatif entre les deux réseaux cristallins que nous appellerons désorientation de flexion.

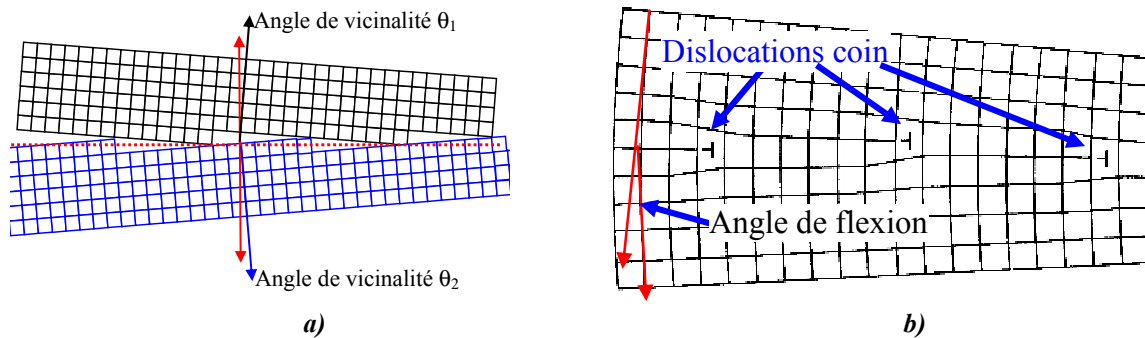


figure 40 : a) Définition de l'angle de vicinalité de deux surfaces avant leur mise en contact. Cet angle correspond à l'angle entre le vecteur normal à la surface et le vecteur normal aux plans cristallins. b) Formation du réseau de dislocations coin pour relaxer les contraintes dues à la désorientation de flexion entre les deux cristaux. La désorientation de flexion correspond cette fois à l'angle entre les vecteurs normaux aux plans cristallins à l'interface de collage.

De la même façon que pour la désorientation de torsion, d'un point de vue géométrique, si on considère que chaque réseau est tourné de $\theta/2$ et que le rattrapage élémentaire (la marche atomique élémentaire) est d'une demi maille ($a/2$), on trouve alors :

$$d = \frac{a}{4 \sin(\theta/2)}$$

D'une façon générale, d'après la formule de Frank [FRA 1950], la période du réseau de dislocation vaut :

$$d = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)}$$

où b est le vecteur de Burgers des dislocations et θ l'angle de flexion.

Dans le cas du raccordement de deux surfaces de silicium $\{001\}$ qui présentent une désorientation de torsion et de flexion, ce ne sont pas exactement des dislocations coin pures mais des dislocations mixtes qui sont créées. En effet, les dislocations de flexion participent aussi au rattrapage de la désorientation de torsion. Dans ce manuscrit, nous ne rentrerons pas dans le détail de la nature exacte de ces dislocations, pour de plus amples informations, on pourra se reporter aux travaux de Benamara [BEN 1996], ou de Rousseau [ROU 2002]. Ceci dit, pour appliquer la formule de Frank, il ne faut considérer que la composante coin de la dislocation mixte, nous prendrons donc comme module de leurs vecteurs de Burgers une valeur effective égale à $a/2$ [BEN 1996, ROU 2002]. Le pas de ces dislocations de flexion est donc :

$$d = \frac{a}{4 \sin(\theta/2)}$$

où a est le paramètre de maille du silicium et θ l'angle de flexion.

A cause de la différence de module entre les deux types de vecteurs de Burgers (qui représente en quelque sorte le rattrapage élémentaire de chaque dislocation), il est intéressant de noter qu'à angle de désorientation égal, le pas des dislocations vis est plus grand que celui des dislocations mixtes (cf. figure 41).

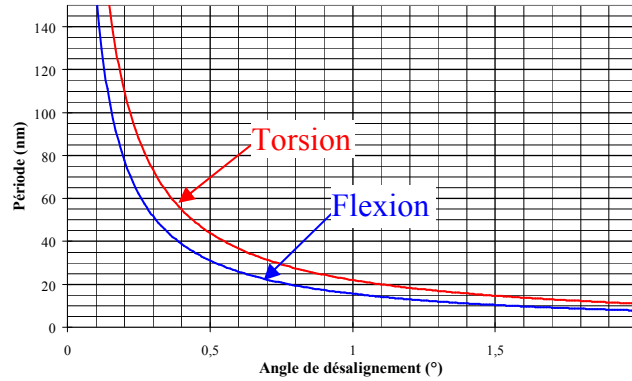


figure 41 : Pas des dislocations des joints de grains de torsion et de flexion en fonction de l'angle de désalignement.

Le contrôle des angles de désorientation

Lors du collage moléculaire de deux substrats de silicium, il est possible de contrôler l'angle de torsion avec différentes techniques (Rayons X, gravure chimique...) [FOU 2001] mais l'angle de flexion est lui très difficile à maîtriser. L'interface de collage sera donc en général composée de deux réseaux de dislocation, celui de torsion et celui de flexion. Comme l'objectif de substrats Twisté est de contrôler la formation de site de nucléation, c'est le réseau à deux dimensions créé par la désorientation de torsion qui est le plus intéressant. Or, non seulement la désorientation de flexion introduit une deuxième périodicité parasite, mais le réseau de dislocations coins perturbe le réseau de dislocations vis en introduisant un décalage d'une demi période à chaque intersection des deux réseaux. Nous ne rentrerons pas dans le détail de cette interaction [BEN 1996] mais on peut clairement voir son effet sur la figure 42.

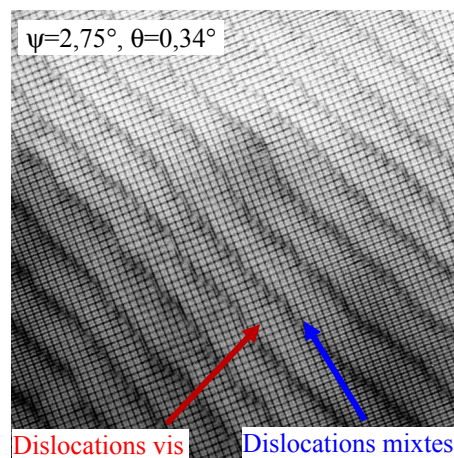


figure 42 : Vue plane en MET d'un substrat Twistés où nous pouvons constater la présence du réseau carré de dislocations vis et du réseau unidimensionnel de dislocations mixtes. A l'intersection des deux réseaux, on peut clairement voir le décalage d'une demi-période introduit dans le réseau carré [FOU 2001].

Il paraît donc important de contrôler, voir d'éliminer, l'angle de flexion. Or, le contrôle de l'angle de vicinalité d'une surface est difficile à maîtriser tout en respectant les critères du collage moléculaire vus au chapitre I. Avec les plaquettes standards de silicium, à cause de leur finesse, il est même impossible de changer de façon importante leur angle de vicinalité (modifier de $0,2^\circ$ un angle de vicinalité sur une plaquette de 200mm de diamètre revient à enlever $700\mu\text{m}$ d'un côté sans toucher à l'autre, et ce avec une plaquette de $725\mu\text{m}$ d'épaisseur!!). Au sein du laboratoire, pour l'élaboration des substrats twistés, nous avons mis au point une technique de contrôle de cet angle ainsi que celui de torsion. La particularité de notre technique consiste à contrôler directement l'angle de flexion plutôt que l'angle de vicinalité des deux surfaces que nous souhaitons coller. L'originalité de cette technique consiste à "découper" un matériau suivant un plan unique et à recoller les deux surfaces ainsi créées. Il est alors possible de moduler ou d'annuler la désorientation de flexion et de contrôler très précisément l'angle de torsion à $\pm 0.005^\circ$ actuellement. Cette technique a déjà été décrite par ailleurs [FOU 2001, FOU 2002] et ne sera donc que très brièvement détaillée dans ce mémoire avec la figure 43 pour son application aux substrats Twistés. Grâce à cette technique il est maintenant possible d'élaborer des joints pratiquement sans désorientation de flexion et avec un contrôle au nanomètre près du pas du réseau de dislocations vis.

C.1.3. Elaboration des substrats Twistés

L'objectif des substrats Twistés est d'utiliser le réseau de dislocations pour créer des sites de nucléation à la surface d'un cristal de silicium. Or comme le champ de contraintes de chaque dislocation n'est pas très étendu [BON 1992, BOU 1999, LER 2003, EYM 2003], il est nécessaire de s'approcher très près du joint de grain pour « sentir » chaque dislocation. D'après Bourret et al. [BOU 1999], il faut que le film de silicium au dessus du joint de grain ait une épaisseur deux fois plus petite que la distance entre chaque dislocation. Si l'on souhaite obtenir par exemple des sites de nucléation tous les 20nm, le film de silicium doit donc être inférieur à 10nm. Comme expliqué dans le paragraphe A.2.1 de ce chapitre, il est impossible d'obtenir un film aussi mince en amincissant mécaniquement ou chimiquement un substrat épais de silicium. Il est impératif d'élaborer d'abord un film mince de silicium par une technologie adaptée et ensuite de transférer ce dernier sur un substrat de silicium pour finalement l'amincir à l'épaisseur voulue. Il est par exemple possible de prendre un substrat qui possède déjà un film mince très homogène comme les SOI élaborés par la technologie Smart Cut™. Elaborer le SOI par Smart Cut™ permet en outre le contrôle des désorientations cristallines par la technique développée au sein du laboratoire [FOU 2002]. L'élaboration des substrats Twistés suit alors le déroulement explicité sur la figure 43.

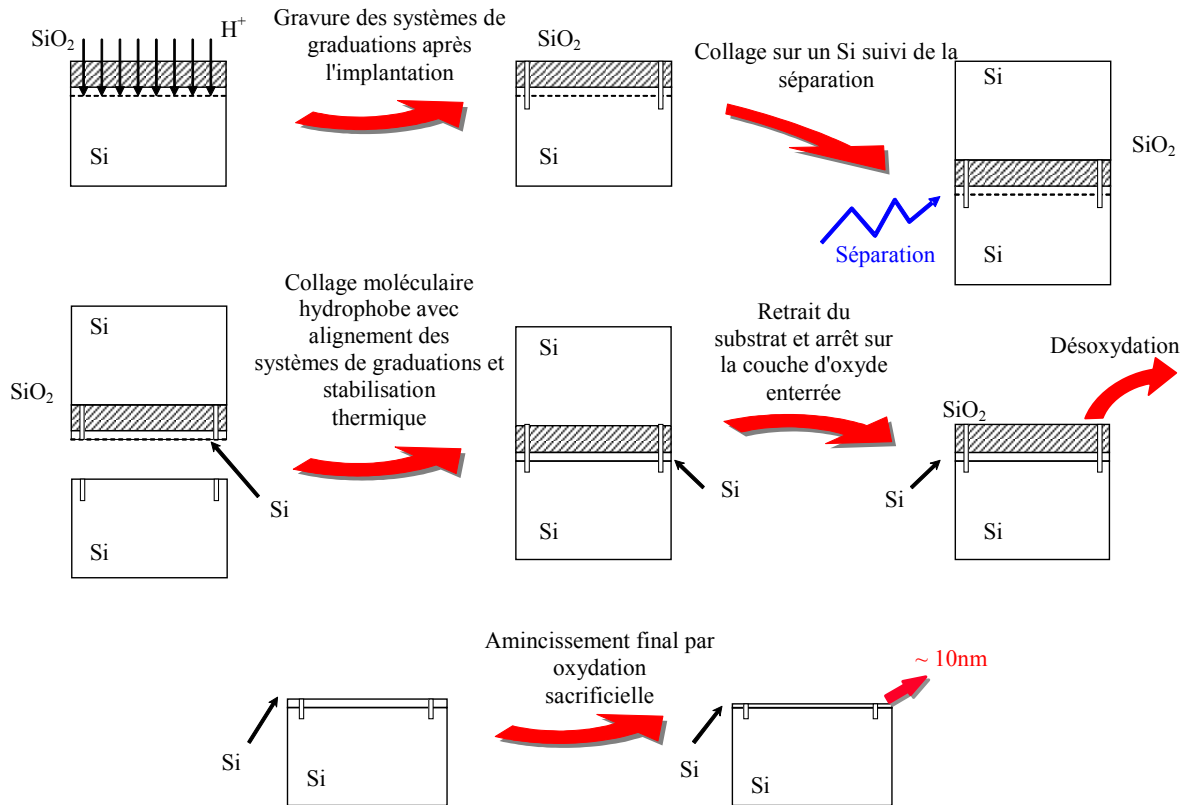


figure 43 : Procédé d'élaboration d'un substrat Twisté avec le contrôle des désorientations de flexion et de torsion.

A la fin de cet enchaînement d'étapes, le film de silicium est transféré sur un substrat massif de silicium. Avec un collage hydrophobe de bonne qualité et un faible angle de désorientation l'interface est alors quasiment invisible pour beaucoup de techniques de caractérisation comme l'ellipsométrie par exemple. Il est donc très difficile de contrôler finement son épaisseur pendant l'amincissement final ou pendant les gravures chimiques de nanostructuration que nous verrons par la suite. La seule solution consiste à utiliser des témoins de gravure pour mesurer les épaisseurs gravées et estimer l'épaisseur restante connaissant celle transférée. Bavaud [BAV 2007] a donc amélioré ce procédé en partant d'un SOI épais afin de placer le joint de grain au sein d'une structure SOI dont l'oxyde enterré permet une caractérisation simple et direct de l'épaisseur du film ultramince (cf. figure 44) au cours des dernières étapes. Avec cette nouvelle technique d'élaboration, il est possible d'éliminer presque complètement les dislocations de flexion et de contrôler finement l'épaisseur du film mince de silicium au dessus du joint de grain (cf. figure 45).

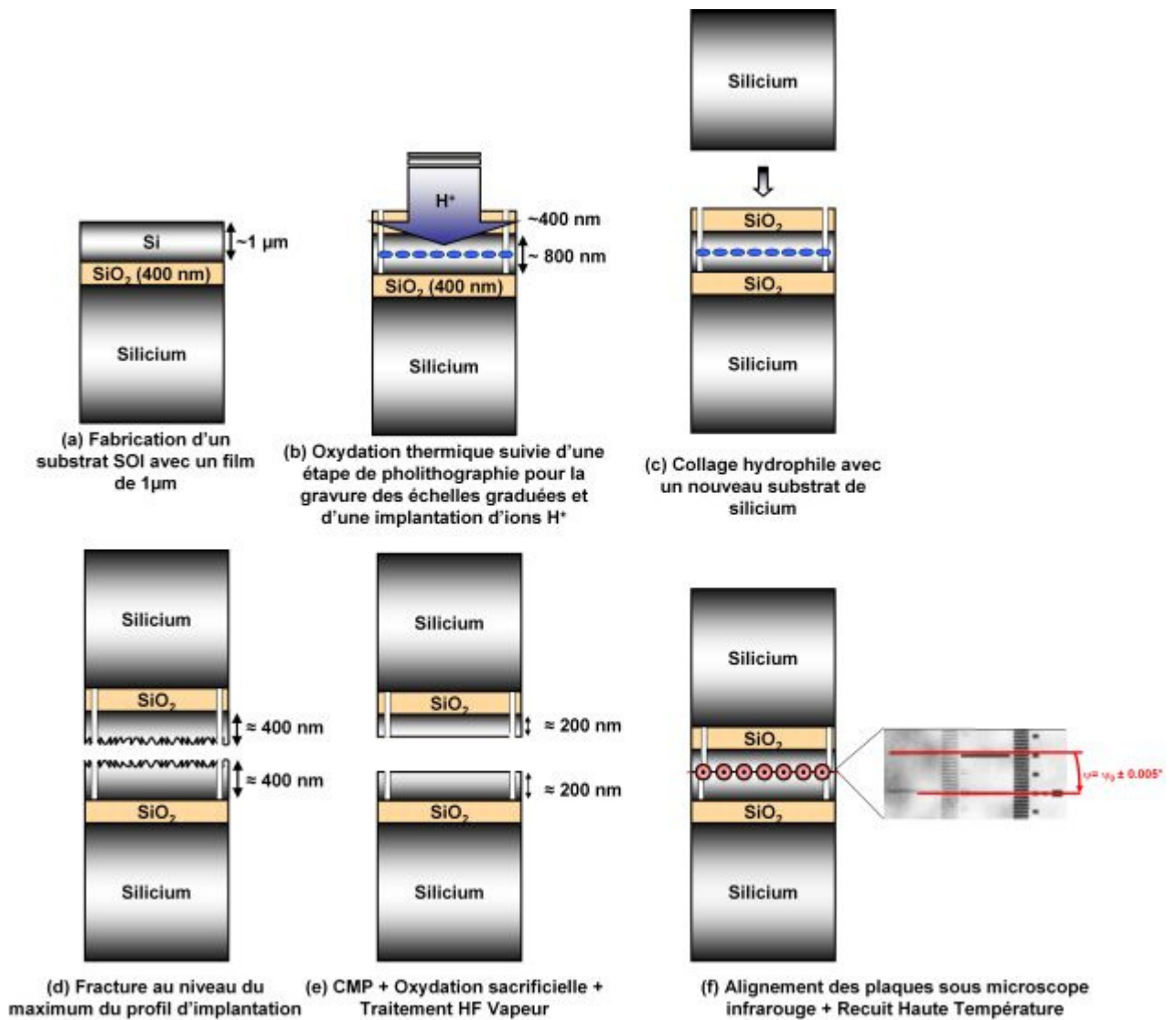


figure 44 : Procédé d'élaboration d'un substrat Twisté où le joint de grain est au sein d'une structure SOI [BAV 2007].

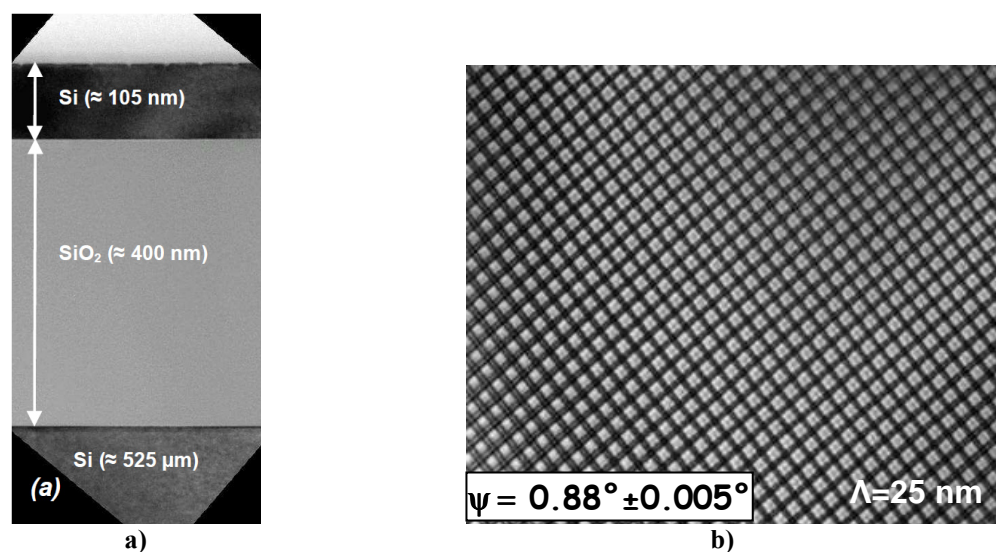


figure 45 : a) Vue en coupe d'un substrat Twisté avec le joint de grain au sein de la structure SOI. b) Vue plane du réseau de dislocations vis sans dislocations de flexion.

L'élaboration des substrats Twistés a également bénéficié des développements du collage moléculaire hydrophobe réalisés en parallèle de cette étude. L'introduction des recuits longs qui évitent la formation des défauts de collage au cours du recuit thermique a permis notamment d'améliorer énormément la qualité de l'interface de collage. Beaucoup de défaut comme ceux présentés par Fournel [FOU 2001] (cf. figure 46) ont maintenant disparu.

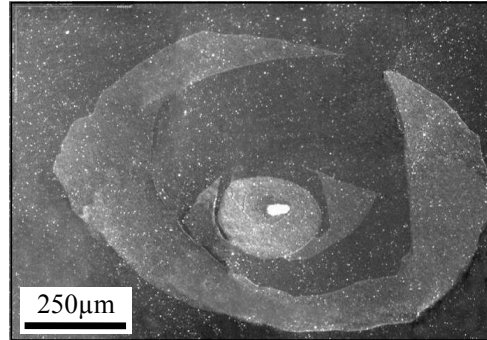


figure 46 : Exemple de défaut d'interface présents avant l'introduction des recuits longs au moment de la stabilisation du collage hydrophobe [FOU 2001].

Concernant l'élaboration de ces substrats Twistés un dernier point reste à optimiser. Récemment Bavard [BAV 2007] a découvert que, dans certains cas, le joint de grains pouvait osciller et ne plus être rigoureusement plan. De façon étonnante, cette oscillation est plus marquée pour les joints ayant une périodicité de 20nm que pour ceux de 50nm (cf. figure 47 et figure 48).

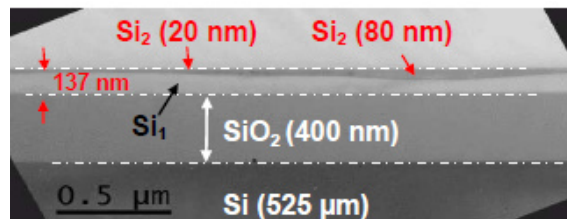


figure 47 : Vue en coupe d'un substrat Twisté avec une périodicité de dislocation de 20nm. On peut remarquer une fluctuation importante du joint de grain.

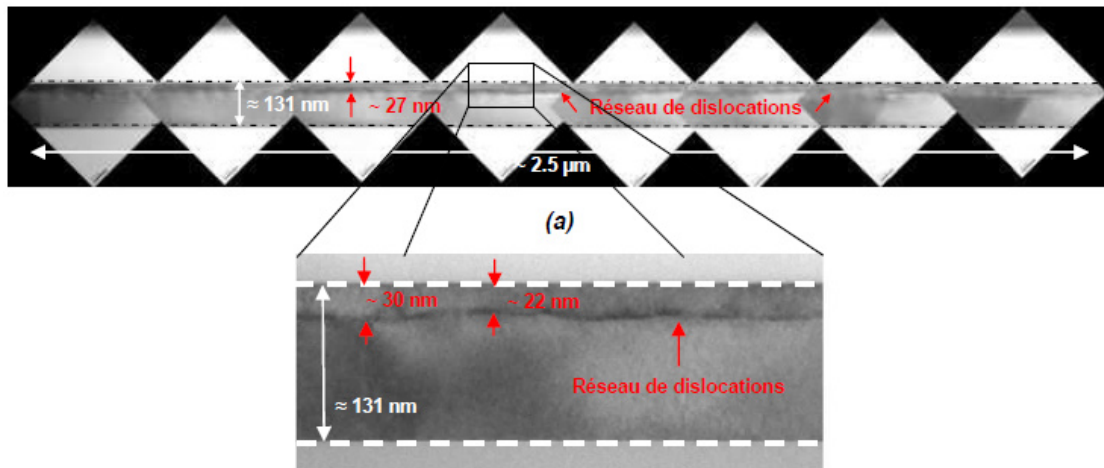


figure 48 : Vue en coupe d'un substrat Twisté avec une périodicité de dislocation de 50nm. La fluctuation du joint de grain est beaucoup moins importante.

Cette oscillation implique, dans certains cas, une forte hétérogénéité de l'épaisseur du film de silicium au dessus du réseau de dislocations. Elle n'est pas due aux étapes d'amincissement car l'épaisseur totale du film de silicium semble être constante, la surface est bien parallèle à l'oxyde enterré de la structure SOI et l'épaisseur mesurée en MET est cohérente avec celle mesurée en éllipsométrie. Seule une fluctuation du joint de grain peut expliquer ces observations et celle-ci ne peut avoir lieu qu'au moment de sa formation à haute température (> 1100 °C) car tous les traitements ultérieurs sont à basse température (< 100 °C). Il n'est pas encore clairement compris pourquoi les réseaux de pas de 20nm sont moins stables que les réseaux de 50nm. Est-ce une relaxation de l'énergie interne du joint de grain ? Lors de la fabrication de ces échantillons, les deux films de silicium avaient été amincis à 100nm avant le collage hydrophobe. Ces faibles épaisseurs ont peut-être favorisé l'apparition de forces images qui ont déstabilisé le réseau. Il est en effet connu [ROU 2002] que ces joints de grains, composés seulement de dislocation vis, sont assez instables thermiquement. En effet, si l'on approche une surface libre à haute température, il est possible de les faire bouger voir de les faire disparaître (cf. figure 49).

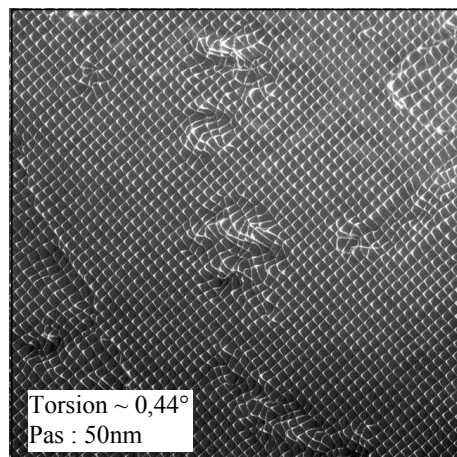


figure 49 : Vue plane d'un joint de grain de torsion après un recuit thermique avec un film de silicium superficiel mince.

Cependant, à priori, une force image devrait perturber d'avantage les joints de grains ayant une périodicité de 50nm que ceux de 20nm. En effet, l'écrantage des dislocations est bien plus important avec un réseau serré ce qui limite sa sensibilité à une surface libre.

Pour éviter cette "oscillation" du joint de grain, un échantillon a subi une température de stabilisation du collage hydrophobe moins importante (1100°C au lieu de 1300°C). Nous n'avons pas de caractérisation MET de cet échantillon mais la révélation chimique des dislocations (cf. C.2.1) semble bien indiquer un joint de grain beaucoup plus plan. Cependant des précipités d'oxyde sont très certainement apparus. Ces derniers devraient être responsable des "trous" visibles sur la figure 53. Pour regarder l'influence de la force image il serait intéressant de ré-

aliser des échantillons avec des films de silicium beaucoup plus épais (2*500nm par exemple), des angles de collage différents et des températures de recuit variables. L'oscillation du joint de grain me semble être un problème très important qu'il est impératif de résoudre. L'optimisation de la température de stabilisation du collage moléculaire est très certainement une bonne piste mais l'augmentation de l'épaisseur des monocristaux collés pourrait aussi apporter une solution tout en permettant de conserver une forte température d'élaboration qui semble nécessaire pour éviter l'apparition de précipités d'oxyde.

C.2. Utilisation des substrats Twistés

Pour essayer de contrôler le positionnement de nanostructures, des essais de croissance directement sur la surface plane (non nanostructurée) des films ultra minces des substrats Twistés ont été menés. Ils n'ont, pour le moment, pas montré l'existence de site de nucléations préférentiels très marqués [LER 2003]. En revanche, la gravure chimique du réseau de dislocations permet d'obtenir une surface nanostructurée qui permet le placement déterministe de nanostructures.

C.2.1. Nanostructuration de surface

Wind et al. [WIN 2001] ont montré qu'il était possible de révéler en surface la périodicité d'un joint de grain en effectuant une gravure préférentielle des champs de contrainte des dislocations. Outre la nanostructuration de surface, un avantage supplémentaire de la gravure chimique est la possibilité d'éliminer le réseau de dislocations qui pourrait éventuellement perturber les applications futures (cf. figure 50).

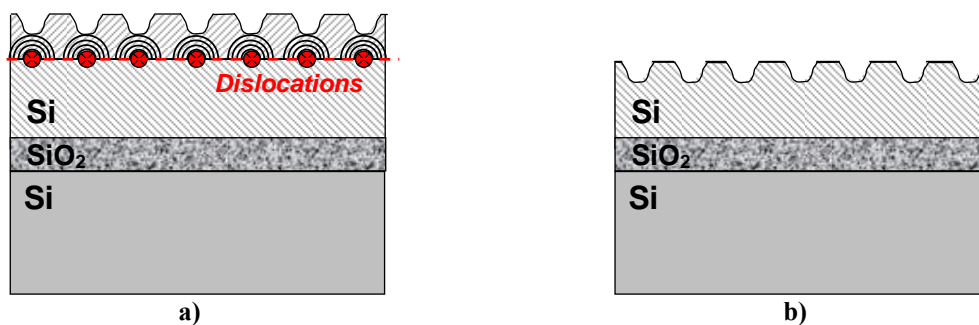


figure 50 : Principe de la révélation en surface de la périodicité d'un joint de grains enterré au moyen d'une gravure chimique préférentielle. b) possibilité d'éliminer le réseau de dislocations par la gravure chimique.

Ces résultats ont ensuite été confirmés par Leroy et al. [LER 2003] avec l'utilisation de nos substrats Twistés présentant un seul réseau de dislocations. Jusqu'à présent les solutions chi-

miques utilisées pour ces révélations sont issues de solutions connues depuis très longtemps pour révéler les défauts cristallins dans le silicium [BED 2004, SIR 1961, SEC 1972, SCH 1976, YAN 1984, DAS 1984]. Elles portent différents noms suivant les dilutions et les constituants utilisés mais elles sont toutes à base de HF, comme agent réducteur, et à base de HNO₃, CrO₃, ou Cr₂O₇²⁻ comme agent oxydant. Certains additifs peuvent être utilisés comme l'acide acétique, l'éthanol, ... mais ces derniers ne changent pas le principe de ces réactions qui consiste à oxyder le silicium et à retirer cet oxyde dès sa formation. Sur et autour des défauts cristallins la maille cristalline est perturbée et l'oxydation du silicium y est plus rapide. Cette différence de vitesse d'oxydation, exacerbée par la présence éventuelle des additifs, permet alors de graver plus rapidement les défauts cristallins et ainsi de les révéler. Nous ne détaillerons pas le mode d'action précis de ces différentes attaques chimiques dans ce manuscrit, pour de plus amples informations il est possible de se référer aux travaux de Schwartz et Robbins [ROB 1959, ROB 1960, SCH 1961, SCH 1976] pour le système HNO₃/HF par exemple. En général ces solutions d'attaques chimiques avaient été mises au point pour révéler très fortement des petits défauts cristallins (une dislocation émergente par exemple) et obtenir des gravures observables au microscope optique! Dans notre cas, il nous faut une révélation beaucoup plus douce car la distance entre les dislocations est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre seulement. Perreau [PER 2004] et Bavard [BAV 2007] ont réussi à mettre au point différentes solutions d'attaques chimiques utilisables sur des substrats twistés. Avec ces dernières, il est possible d'obtenir des gravures très homogènes avec des réseaux de 50nm (pour les 20nm, les oscillations du réseau perturbent la gravure) (cf. figure 51).

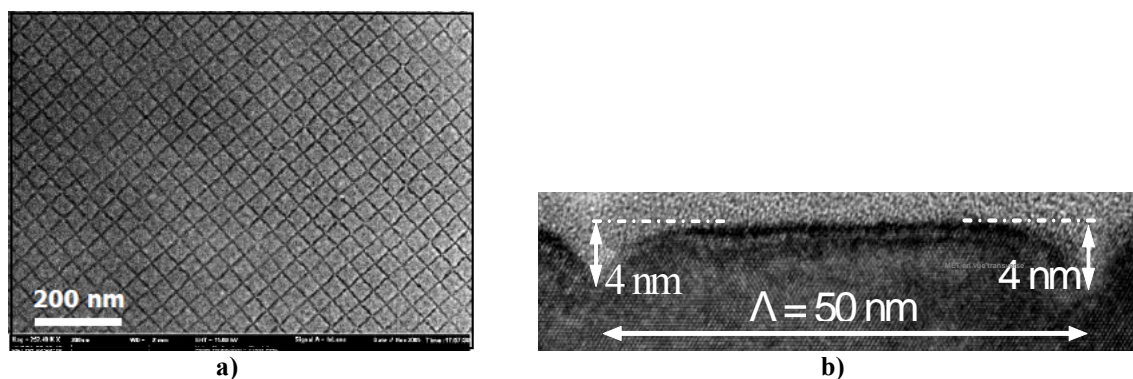


figure 51 : a) Gravure chimique d'un substrat Twistés avec un réseau sous jacente de 50nm. b) Vue MET en coupe de la surface gravée. Les dislocations ont été complètement gravées.

Pour le moment la profondeur de gravure différentielle maximale est de 4nm (figure 51b). Pour obtenir ce résultat, il est nécessaire d'utiliser deux attaques successives. La première attaque à base de CrO₃/HF est une révélation « douce » mais très stable des champs de contraintes que l'on arrête avant d'atteindre les dislocations. La deuxième solution à base de HF/HNO₃ est beaucoup plus sélective et rapide, ce qui nous permet d'obtenir une forte amplitude de gra-

vure. Mais, utilisée seule, elle rend la surface du silicium trop rugueuse. En fait, cette deuxième solution chimique illustre bien les problèmes de maîtrise des attaques que l'on rencontre pour le moment. En effet, ces solutions sont auto-catalysées [ROB 1959] ce qui les rend difficiles à contrôler. Une voie intéressante serait d'utiliser des solutions non auto-catalysées où l'oxydant serait un peracide par exemple. En effet, les peracide (X-C-OOH) sont très oxydants mais après leur réaction d'oxydation, ils se transforment en l'acide carboxylique correspondant (X-COOH) qui lui est inerte dans le schéma réactionnel. Nous avons déjà vérifié qu'une solution à base de HF et d'acide peracétique (CH₃-COOOH) grave le silicium avec une vitesse de 45nm/h. Il faut maintenant essayer de nanostructurer un substrat twisté. La gravure chimique des substrats Twistés semble une voie très intéressante, elle fonctionne pour le moment jusqu'à des pas de 20nm. Sur la figure 52, on peut cependant voir l'influence de l'oscillation du joint de grain des réseaux de 20nm qui ne permet d'obtenir qu'une nanostructuration par "bande" très facilement visible à faible grossissement. Cette structuration par "bande" est bien évidemment très préjudiciable pour la création de site de nucléation sur de grandes surfaces.

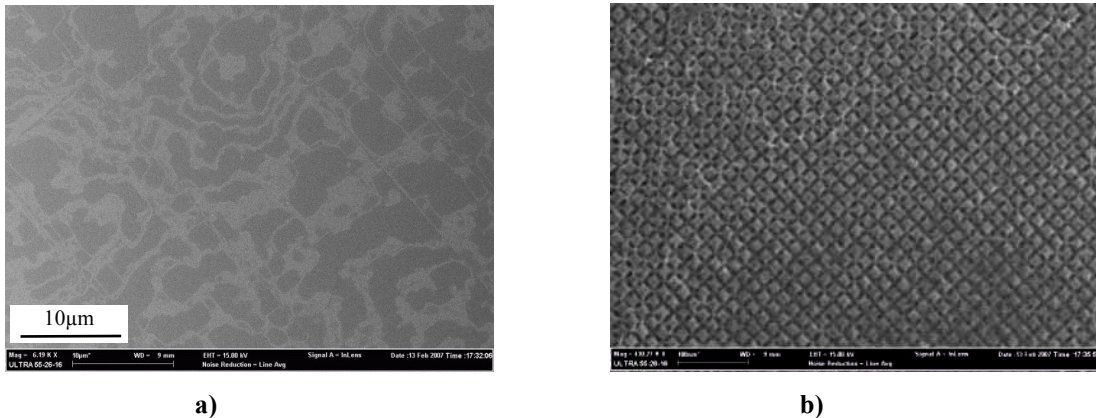


figure 52 : Révélation chimique d'un joint de grain de période 20nm. a) visualisation de l'oscillation du joint de grain à faible grossissement. Les zones blanches sont des zones bien nanostructurées. b) Dans une zone bien gravée, l'amplitude de gravure est de 4nm.

Le changement de température de stabilisation du collage moléculaire hydrophobe (1100°C au lieu de 1300°C) lors de la fabrication de joint de grains de période 20nm semble bien éliminer ou du moins minimiser cette oscillation comme le montre la figure 53. Malheureusement il semble que des précipités d'oxyde soient apparus avec cette température de recuit créant des "trous" lors de l'attaque chimique.

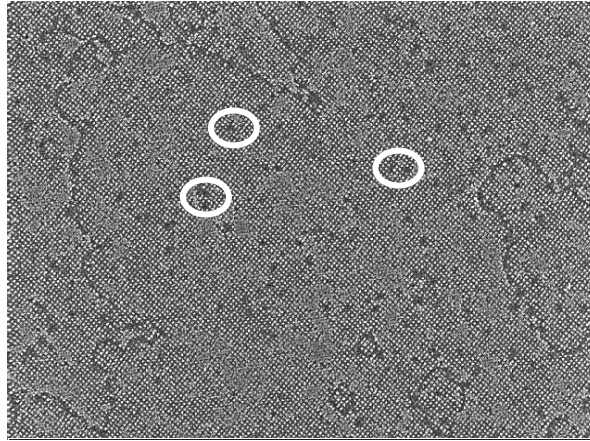


figure 53 : Révélation chimique d'un joint de grain de période 20nm. La température de stabilisation du collage moléculaire hydrophobe a été abaissée de 1300°C à 1100°C. Les tâches noires pourraient être les traces de la présence de précipités d'oxyde de silicium.

En résumé, de bons résultats de nanostructuration ont d'ores et déjà été obtenus avec les deux attaques successives mais la stabilité de ces attaques est difficile à contrôler. L'utilisation des peracides pourrait être de ce point de vue très intéressante s'ils permettent d'obtenir une amplitude de nanostructuration d'au moins 4nm. En effet, il semble que 4nm soit l'amplitude de nanostructuration à partir de laquelle il est possible d'obtenir un placement déterministe de nanostructures comme nous allons le présenter maintenant.

C.2.2. Organisation latérale de nanostructures

Les premiers essais de placement déterministe de nanostructures ont été réalisés avec la croissance de nanostructures de germanium par épitaxie par jet moléculaire. Un des premiers résultats mis en évidence par cette étude est la possibilité de contrôler l'organisation spatiale des nanostructures par la nanostructuration de surface. En effet comme le montre la figure 54, avec une surface nanostructurée par bande on peut voir clairement que les nanostructures s'organisent seulement sur les zones nanostructurées. Avec une telle surface, il est vraiment intéressant de mettre en évidence que pour une même condition de croissance (vitesse de dépôt, température de croissance, préparation de surface...) c'est bien la nanostructuration de surface qui impose un ordre local. Il n'est pas nécessaire d'optimiser de façon importante les conditions de croissance pour mettre en évidence l'influence de la nanostructuration. Par ailleurs, sur cette surface on peut également voir l'importance de la profondeur de nanostructuration. En effet, en regardant au bord des zones nanostructurées, le placement déterministe ne commence qu'avec une certaine profondeur de nanostructuration d'environ 3-4nm (cf. figure 54). Il est aussi important de noter qu'il est non seulement possible de maîtriser l'organisation spatiale mais que la taille des nanostructures est également imposée par la nanostructuration de surface. En effet, alors que la taille naturelle des îlots dans les conditions de croissance de

la figure 54 est assez importante sans nanostructuration, il est tout de même possible de ne créer que des petits îlots dont la taille est contrôlée par la nanostructuration.

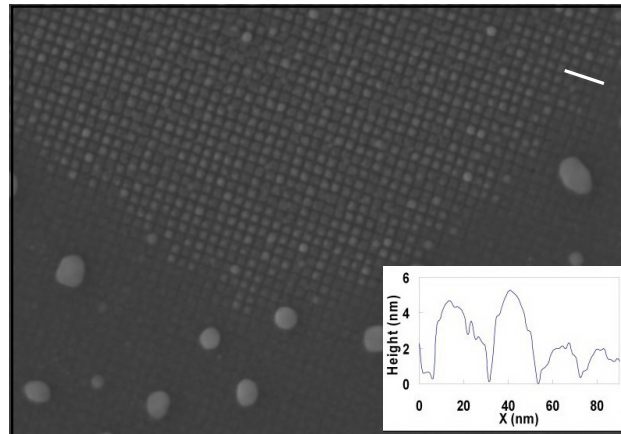


figure 54 : Observation MEB d'un dépôt de 6 monocouches de Germanium après la révélation chimique d'un joint de grain ayant une période de 20nm. La nanostructuration présente de fortes différences d'amplitude sur la surface et les nanostructures ne sont sensibles qu'aux plus importantes (~4nm). L'insert est un profil STM.

Pour vérifier la localisation des îlots de Ge vis-à-vis de la morphologie de surface, une caractérisation MET en coupe a été réalisée. Sur la figure 55a nous pouvons observer la structuration de surface avec un léger contraste au niveau des mésas qui laisserait penser à une trace des îlots de Ge. En mode haute résolution (figure 55b), nous pouvons estimer la hauteur totale de la structuration à environ 6 nm. Sachant que les tranchées étaient profondes d'environ 4 nm avant le dépôt, nous avons tracé sur l'image haute résolution la hauteur correspondante qui se situe quasiment au niveau du contraste. Ces observations laissent supposer que le Ge est bien positionné sur les sommets des mésas et non dans les tranchées. Des études plus approfondies devraient être menées pour confirmer cette hypothèse en utilisant par exemple la spectroscopie de perte d'énergies des électrons (EELS pour «Electron Energy Loss Spectroscopy») ou encore la diffusion des rayons X.

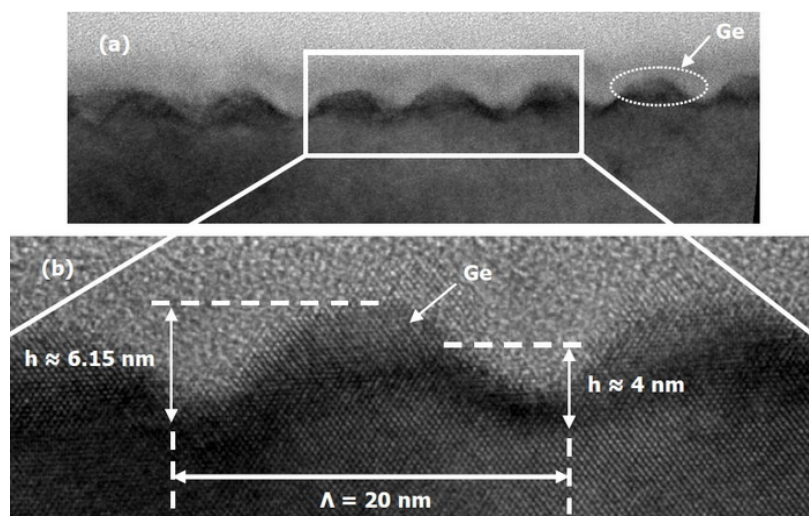


figure 55 : Image MET en coupe d'un dépôt de germanium sur une surface nanostructurée avec une période de 20nm. Avant le dépôt, la profondeur de la nanostructuration était de 4nm.

Enfin de mieux comprendre l'impact de la nanostructuration sur la localisation des nanostructures, Bavard [BAV 2007] a montré comment la modélisation du potentiel chimique de surface en fonction de la gravure et de l'épaisseur de la nanostructure épitaxiée permettait d'expliquer la localisation préférentielle des îlots. Malgré les nombreuses approximations (énergie de surface constante en fonction de l'orientation cristalline, relaxation du substrat, interdiffusion négligées...), ces résultats, basés sur des calculs d'élasticité continue, montrent la grande sensibilité du positionnement des îlots en fonction de la morphologie de surface et de l'épaisseur déposée. On peut donc en tirer un important résultat du point de vue expérimental. Plus les profondeurs de nanostructuration sont importantes et plus la variation énergétique entre deux plots de silicium sera grande, bloquant ainsi localement la diffusion des îlots et empêchant leur coalescence. Ces calculs ont été réalisés dans le cas du dépôt de nanostructures de germanium ce qui correspondait aux premiers essais d'organisation latérale. Nous avons ensuite réalisé des essais d'organisation de nanostructures métalliques déposées à température ambiante par évaporation [BAV 2007]. Il serait intéressant de poursuivre le développement du modèle théorique dans ce cas. Cependant, les relaxations plastiques sont beaucoup plus importantes dans les nanostructures métalliques que dans celles en germanium et leur prise en compte va rendre la modélisation beaucoup plus difficile. Ceci dit, d'après nos essais, la nanostructuration de surface permet également le positionnement déterministe de nanoparticules métalliques comme le montre la figure 56 dans le cas de dépôt de nickel et d'or. Les essais ont été conduits principalement avec des surfaces ayant une nanostructuration par bande de 20nm de période. Comme pour le germanium, il est nécessaire d'avoir une profondeur importante de nanostructuration pour réussir contrôler le dépôt des nanostructures.

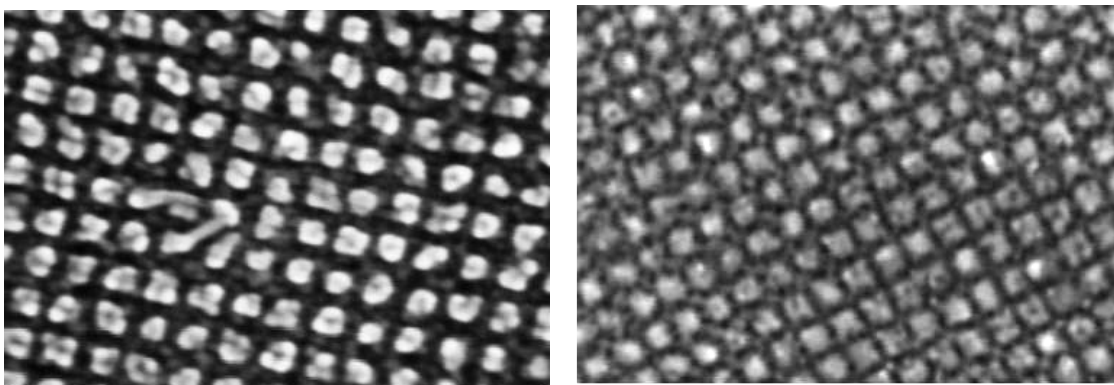


figure 56 : Image MEB de dépôts sur des surfaces nanostructurées avec un pas de 20nm de nanostructures métalliques, a) en nickel (3nm), b) en or (2nm).

L'objectif des substrats Twistés est de contrôler l'organisation latérale de nanostructures. De ce point de vue, dans certain cas, il semble possible de provoquer un placement déterministe avec la nanostructuration de surfaces. Mais il ne faut pas perdre de vue que ces nanostructures doivent ensuite être utilisées pour diverses applications. Elles vont donc devoir subir divers

procédés technologiques. Il est donc important de connaître les contraintes d'élaboration de l'application visée afin de s'assurer que les nanostructures pourront s'y intégrer. Il faut notamment s'assurer que leur placement déterministe n'en soit pas affecté. Par exemple, dans le cas des nanostructures métalliques, une des applications potentielle est la catalyse de la croissance de nanofils. Cette dernière s'effectue en général à haute température (400-500°C). Or le placement déterministe que nous avons obtenu à température ambiante est complètement perdu à 500°C comme le montre la figure 57.

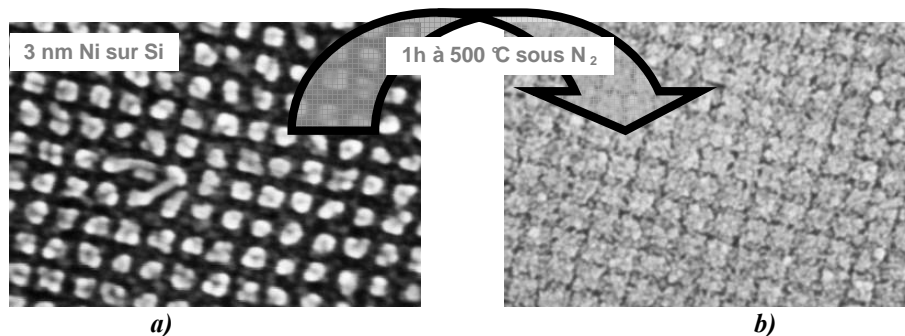


figure 57 : Image MEB de dépôts sur une surface nanostructurée avec un pas de 20nm de nanostructures métalliques en nickel a) à température ambiante, b) après un recuit à 500°C pendant 1h.

Il est donc important d'obtenir une nanostructuration encore plus prononcée. Cela semble indispensable pour les nanostructures métalliques, mais c'est également vrai pour les autres types de dépôts dont les paramètres de croissance seraient alors plus simples à mettre au point. L'augmentation de la profondeur de nanostructuration pourrait passer par l'utilisation de nouvelles solutions d'attaque chimique préférentielle comme les peracides par exemple. Mais il serait intéressant de regarder comment amplifier la nanostructuration même si les dislocations ne sont plus présentes. En effet, comme le champ de contraintes des dislocations n'est pas très étendu (et il le sera de moins en moins au fur et à mesure que le pas du réseau de dislocations sera petit), il est probable que, quelque soit l'attaque sélective utilisée, il ne soit pas possible d'obtenir des amplitudes de nanostructuration beaucoup plus importantes. Une solution pourrait être la gravure électrochimique du silicium. En effet, appliqué à une surface nanostructurée, le fond des tranchées pourrait agir comme un effet de pointe et localiser préférentiellement la gravure. Il serait alors possible d'obtenir des facteurs de forme très importants. Une autre solution serait d'utiliser les premières nanostructures organisées comme masque de gravure afin d'augmenter l'amplitude de la nanostructuration. Outre le fait de pouvoir ensuite organiser d'autres types de nanostructures, une forte nanostructuration permettrait surtout d'utiliser des techniques de réplification comme le nano-imprint. Les substrats twistés ne seraient plus alors des substrats de croissance mais des masques de nano-imprint, ce qui ouvre d'autant plus les applications (différents substrats, découplage de la gravure des substrats et de la réalisation des nanostructures...).

D. Perspectives :

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé des applications du collage moléculaire dans le cadre des homostructures, aussi bien pour la réalisation de structures où la difficulté d'élaboration vient du collage moléculaire lui-même que de structures où ce dernier n'est qu'une des étapes de l'élaboration. Comme pour le chapitre précédent, nous allons voir quels pourraient être les développements envisageables sur chaque thématique.

D.1. Le collage direct hydrophile

Pour la réalisation des collages directs silicium-silicium hydrophiles, les perspectives de développement se rapprochent des études menées au sein du laboratoire sur les mécanismes fondamentaux du collage moléculaire. L'élaboration de ces structures a cependant permis de mettre en lumière certaines caractéristiques du collage moléculaire qui enrichissent la compréhension de ce dernier.

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que l'eau interfaciale semble jouer un rôle prépondérant sur la génération des défauts de collage lors des recuits thermiques comme l'ont montré également les travaux de Ventosa et al. [VEN 2007]. Il serait donc intéressant de la quantifier plus précisément avant et après le collage. Avant le collage, il est possible d'utiliser les techniques développées par Opitz et al. [OPI 2007], par exemple, mais d'autres techniques de caractérisation comme l'ellipsométrie ou l'XPS pourraient également être très intéressantes. Après le collage, la FTIR MIR semble pour le moment la technique la plus adaptée. Les collages sous vide, présentés dans ce mémoire, mériteraient d'être à ce titre tout particulièrement étudiés. En effet, les traitements sous vide (10^{-3} mbar) ne semblent pas retirer l'eau adsorbée ni affecter l'hydrophilie des surfaces alors que l'énergie de collage y est très sensible. En général, la baisse de l'énergie de collage lors de recuits thermiques à basses températures est attribuée à une diminution de la densité de silanols mise en évidence par la mesure de l'hydrophilie. Cela ne semble pas être le cas avec ces collages sous vide! Il est surprenant aussi de constater que l'énergie de collage de deux surfaces d'oxyde thermique n'est pas affectée par ce type de traitement sous vide (Cela n'a pas été présenté dans ce mémoire). Étudier précisément l'eau interfaciale avec des surfaces d'oxyde thermique ou de silicium hydrophile (avec un oxyde natif) lors de collages sous vide pourrait donc être très intéressant pour préciser les mécanismes du collage moléculaire. Ce type de traitement de surface pourrait mettre en exergue les

différences entre une surface d'oxyde thermique et une surface avec seulement un oxyde chimique très mince.

Concernant les collages en température, il serait intéressant d'étudier comment en augmenter l'énergie notamment pour les basses températures (<500°C). Bien évidemment il faudrait augmenter cette énergie tout en évitant l'apparition des défauts pour les collages silicium-silicium, mais nous verrons dans le chapitre suivant que ce type de collage en température peut avoir d'autres applications où seule sa faible énergie est problématique. Dans cet objectif, les traitements plasma avant collage [FOU 2008] sont une piste potentielle. Il pourrait aussi être intéressant de regarder l'influence de l'atmosphère pendant les traitements thermiques des surfaces avant le collage moléculaire. Augmenter la teneur en vapeur d'eau permettrait peut être de conserver les groupements silanols et ainsi d'augmenter l'énergie de collage.

En fait, il serait intéressant de reprendre les études sur les mécanismes du collage moléculaires en utilisant ces préparations spécifiques de surfaces (vide et température) afin de les consolider et d'interpréter plus finement les résultats obtenus lors de l'élaboration des substrats présentés dans ce chapitre. Il pourrait être également original de mener cette étude en tenant compte de la localisation des échantillons analysés dans le plan des substrats. Dans certains cas, la répartition des défauts de collages (cf. figure 20a) semblent effectivement indiquer une évolution non homogène du collage entre le centre et les bords des plaquettes. L'introduction de ce paramètre supplémentaire peut, peut-être, faire le lien entre une description microscopique du collage moléculaire et les observations macroscopiques qui en sont faites.

D.2. Le collage direct hydrophobe

En ce qui concerne le collage hydrophobe, maintenant qu'il est possible d'obtenir des collages sans l'apparition des défauts au cours des traitements thermiques, il serait intéressant de reprendre les études sur les mécanismes de ce type particulier de collage moléculaire. En effet, jusqu'à présent les défauts de collages perturbaient inévitablement les différentes techniques de caractérisation (FTIR MIR, XRR, énergie de collage...). Il serait notamment possible maintenant de suivre précisément les évolutions respectives des différentes espèces d'hydrure (SiH , SiH_2 , SiH_3) en fonction des recuits thermiques sans avoir à tenir compte de celles présentes au sein des défauts de collage. Bien évidemment, la préparation des surfaces devra être un paramètre de cette étude afin notamment de comprendre pourquoi les énergie de collage varient en fonction des différents traitements de surface (amorphisation, implantation, recuits hydrogènes...). Ensuite, l'étude de l'impact de ce type de collage au sein de la technologie Smart Cut™ sera très intéressant. Alors que l'implantation d'ions hydrogènes ne semble pas

perturber un collage hydrophile, la suppression de tout oxyde thermique permet peut être à l'hydrogène implanté d'interagir de façon plus importante avec l'interface de collage et de perturber son évolution.

D.3. Les substrats "twistés"

Enfin, concernant les substrats "twistés", les prochaines études devront, tout d'abord, comprendre et éliminer l'oscillation du joint de grains tout en gardant la même qualité structurale. Pour cela, deux leviers semblent les plus prometteurs : la diminution de la température d'élaboration et l'épaisseur des monocristaux collés. Ensuite, bien évidemment, il faudra reprendre les études sur la nanostructuration des surfaces notamment avec des joints de grains de 20nm. Evaluer d'autres solutions chimiques, comme les peracides, permettrait peut-être de stabiliser cette étape technologique et de repartir sur un sujet d'étude intéressant. En effet, une fois la nanostructuration de surface maîtrisée, il serait possible d'étudier l'organisation de différents types de nanostructures pour répondre aux besoins des différentes applications potentielles. Les mémoires à base de matériaux à changement de phase, par exemple, ou de particules magnétiques pourraient à priori profiter de tous les avantages de ce type de substrats avec notamment la garantie d'une organisation spatiale cohérente sur une très grande surface (pas de déphase, de changement d'orientation ou de période sur l'ensemble de la plaquette de silicium). Bien d'autres applications pourraient utiliser ces substrats (organisation de nanofil/nanotubes pour des capteurs biologiques, cristaux photoniques, laser à boîtes quantiques...), mais le plus intéressant serait de pouvoir répliquer la nanostructuration de surface par nano-imprint. Ces substrats serviraient alors simplement de moules pour une étape de lithographie. Cette dernière pouvant intervenir avantageusement à n'importe quel niveau du procédé d'élaboration de l'application visée. Pour le moment, il semble que les 4nm d'amplitude de nanostructuration ne soient pas suffisants pour permettre une réplification. Donc, sauf si un procédé innovant de gravure chimique permet d'obtenir directement une forte amplitude de nanostructuration, il sera peut être nécessaire de mettre en place une étape technologique supplémentaire pour l'exacerber. Par exemple, si l'organisation de nanoparticules métalliques fonctionne facilement, il devrait être possible de continuer de creuser le silicium en profitant de la grande différence de vitesse de gravure entre le silicium et les structures métalliques lors de certaines gravures ioniques par plasma. D'autres voies pourraient être aussi très intéressantes à étudier comme la gravure électrochimique de ces surfaces nanostructurées. Les sillons de gravures pourraient alors concentrer les lignes de champs et cet effet de pointe pourrait alors permettre directement d'augmenter de façon très importante la nanostructuration de surface.

Toutes les applications du collage moléculaire développées jusqu'à maintenant concernaient le collage d'homostructures, c'est-à-dire le cas où les deux substrats collés étaient constitués du même matériau. Même si des couches d'autres matériaux existent sur les substrats, tant que ces dernières sont peu épaisses (<10% de l'épaisseur des substrats), d'un point de vue mécanique, on peut toujours considérer qu'il s'agit d'homostructure comme nous le verrons dans le chapitre suivant. En revanche, si les deux substrats collés sont de natures différentes, on parle d'hétérostructures et une problématique supplémentaire apparaît alors, que nous allons maintenant détailler.

Chapitre 999:

Applications du collage moléculaire :

les hétérostructures

Dans ce chapitre nous allons maintenant aborder des exemples d'application du collage moléculaire dans le cadre des hétérostructures, lorsque deux substrats différents et d'épaisseurs comparables sont collés ensemble. En général, ces substrats n'ont pas le même coefficient de dilatation thermique. Lors des recuits de stabilisation du collage moléculaire, des contraintes importantes, dues à la différence de dilatation des deux substrats, apparaissent alors. Non seulement ces contraintes peuvent décoller ou même casser l'hétérostructure, mais elles peuvent aussi poser des problèmes lors de la mise en œuvre de techniques de transfert de couches minces si celles-ci se passent à une température différente de la température de collage. Avant de développer un exemple d'application basé sur le collage d'hétérostructures, nous allons maintenant calculer les contraintes engendrées dans ce type de collage en s'appuyant principalement sur les travaux de Timoshenko [TIM 1925] dans la limite de plaques élastiques, infinies et dans le cadre des petites déformations.

A. Contrainte des hétérostructures

A.1. Cas de deux plaques collées sans contrainte initiale et sans courbure initiale

Considérons deux plaques “infinies” (on se place loin des bords) collées à une température T_i et recuites jusqu'à une température T_f . Les modules d'Young de chaque plaque (E_1, E_2) et leur coefficient de Poisson (ν_1 et ν_2) sont considérés constants entre T_i et T_f tout comme leurs coefficients de dilatation thermique α_1 et α_2 . d_1 et d_2 sont les épaisseurs des plaques. $E'_j = E_j / (1 - \nu_j)$ est le module biaxial. On suppose que la plaque 1 est en dessous et que $\alpha_1 < \alpha_2$ (pour que les courbures des différents schémas soient dans le bon sens). Si on prélève une portion du collage, les forces (P) et les moments (M) qui maintiennent cette portion en équilibre sont représentés sur le schéma de la figure 58.

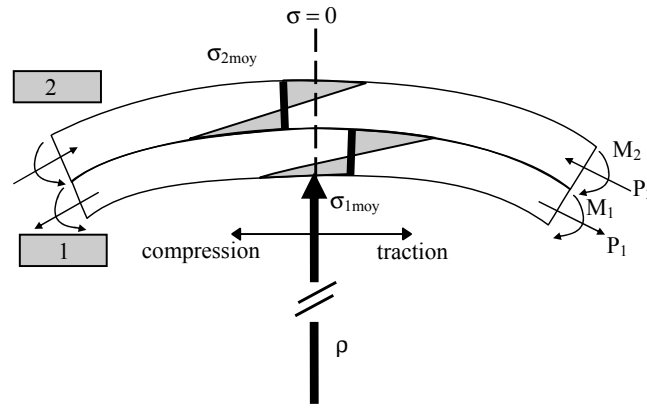


figure 58 : Modélisation des contraintes d'une hétérostructure à une température $T_f > T_i$ avec $\alpha_1 < \alpha_2$ [TIM 1925].

Les plaques étant "infinies" dans les deux directions x et y (on se place loin des bords), les rayons de courbures ρ_x et ρ_y sont égaux et notés ρ . Pour les mêmes raisons, $P_{1x} = P_{1y} = P_1$, $P_{2x} = P_{2y} = P_2$, $M_{1x} = M_{1y} = M_1$ et $M_{2x} = M_{2y} = M_2$.

Comme il n'y a pas de force extérieure, les forces et les moments sont en équilibre :

$$P_1 = -P_2 = P$$

$$P_1 \frac{d_1}{2} + P_2 \left(d_1 + \frac{d_2}{2} \right) + M_1 + M_2 = 0 \Rightarrow M_1 + M_2 = P \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Or $M_{1x} = \int_{-d_1/2}^{d_1/2} \sigma_{1x} z dz$ D'après loi de Hooke, $\sigma_{1x} = E_1 / (1 - \nu_1^2) * (\epsilon_{1x} + \nu_1 * \epsilon_{1y})$. Par ailleurs, dans la

limite des faibles déformations et en se plaçant loin des bords, le bilame se déforme sous la forme d'une sphère et $\epsilon_{1x} = z/\rho_{1x}$ et $\epsilon_{1y} = z/\rho_{1y}$ avec z représentant la distance depuis la ligne neutre de la plaque considérée.

Comme $\rho_{1x} = \rho_{1y}$, $M_{1x} = M_{1y} = M_1$

$$M_1 = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} \frac{d_1^3}{12} \frac{1 + \nu_1}{\rho}$$

$$\text{Et } M_2 = \frac{E_2}{1 - \nu_2^2} \frac{d_2^3}{12} \frac{1 + \nu_2}{\rho}$$

$$\text{Comme, } P = 2 / (d_1 + d_2) * (M_1 + M_2), \quad P = \frac{1}{\rho} \frac{2}{d_1 + d_2} \left(\frac{E_1' d_1^3}{12} + \frac{E_2' d_2^3}{12} \right) \quad \text{équation 5}$$

Au niveau de l'interface entre les deux matériaux, les déplacements doivent être continus et identiques puisque l'on reste dans le domaine de déformation élastique, donc :

$$\alpha_1 * (T_f - T_i) + P / (E_1 * d_1) * (1 - \nu_1) + d_1 / (2\rho) = \alpha_2 * (T_f - T_i) - P / (E_2 * d_2) * (1 - \nu_2) - d_2 / (2\rho)$$

équation 6

Le premier terme représente le déplacement dû à la dilatation thermique, le deuxième celui dû à la force P. En effet, $\sigma = P/d$, $\epsilon_x = \sigma_x/E - \nu\sigma_y/E$, d'où, $\epsilon_x = P_x/(d \cdot E) - \nu P_y/(d \cdot E) = P/(E \cdot d) \cdot (1 - \nu)$. Le dernier terme représente le déplacement dû à la courbure.

Si on pose $m = d_1/d_2$ et $n = E_1 \cdot (1 - \nu_2)/(E_2 \cdot (1 - \nu_1)) = E'_1/E'_2$, on trouve avec les équations 5 et 6 :

$$1/\rho = \frac{6(1+m)^2(\alpha_1 - \alpha_2)(T_f - T_i)}{(d_1 + d_2) \left(3(m+1)^2 + \left(m^2 + \frac{1}{mn}\right)(mn+1) \right)}$$

Or, $\sigma_i(z) = \frac{P_i}{d_i} + \frac{E'_i}{\rho} \left(z - \sum_{j < i} d_j - \frac{d_i}{2} \right)$ où z est la distance depuis la face arrière de la première couche (en bas de la structure).

En conséquence,

$$\sigma_1(z) = \frac{1}{\rho} \left[E'_1 \left(z - \frac{d_1}{2} \right) + \frac{1}{d_1} \left(\frac{E'_1 d_1^3 + E'_2 d_2^3}{6(d_1 + d_2)} \right) \right]$$

$$\sigma_2(z) = \frac{1}{\rho} \left[E'_2 \left(z - d_1 - \frac{d_2}{2} \right) - \frac{1}{d_2} \left(\frac{E'_1 d_1^3 + E'_2 d_2^3}{6(d_1 + d_2)} \right) \right]$$

équation 7

Il est intéressant de remarquer que la contrainte de chaque plaque dépend des caractéristiques mécaniques des deux substrats. Par ailleurs, si les épaisseurs sont comparables, et que les caractéristiques mécaniques sont semblables, les contraintes changent de signe au sein de chaque plaque traduisant la présence de deux lignes neutres.

Si $d_1 = d_2$, par exemple : $\sigma_1(z) = \frac{1}{\rho} \left[E'_1 \left(z - \frac{d_1}{2} \right) + \frac{d_1}{12} (E'_1 + E'_2) \right]$ et donc $\sigma_1 = 0$ lorsque

$$z = \frac{d_1}{2} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{(E'_1 + E'_2)}{E'_1} \right).$$

A.2. Application au cas de couches fines : Formule de Stoney

Jusqu'à présent, aucune supposition n'a été faite sur les épaisseurs relatives des plaques entre elles, il est intéressant de regarder comment se simplifient ces formules dans le cas où une plaque est beaucoup plus fine que l'autre. Ce n'est pas dans le cadre du collage moléculaire de

deux substrats épais mais c'est le cas par exemple si on dépose une couche à haute température et que l'on laisse revenir la structure à température ambiante.

Si d_1 est très supérieur à d_2 , m devient très grand par rapport à 1 (par exemple $d_1=750\mu\text{m}$ et $d_2=0.1\mu\text{m} \Rightarrow m=7500$).

L'équation 7 devient pour la contrainte dans la couche mince :

$$\sigma_2(z) = \frac{1}{\rho} \left[E_2' \left(z - d_1 - \frac{d_2}{2} \right) - \frac{1}{d_2} \left(\frac{E_1'd_1^3 + E_2'd_2^3}{6(d_1 + d_2)} \right) \right] = \frac{1}{\rho} \left[-\frac{1}{d_2} \left(\frac{E_1'd_1^3}{6(d_1)} \right) \right] = -\frac{E_1'd_1^2}{6d_2\rho}$$

Où l'on reconnaît la formule de Stoney avec le rayon de courbure défini dans l'autre sens. Dans ce cas, il est intéressant de noter que la mesure du rayon de courbure permet de calculer la contrainte sans connaître les caractéristiques mécaniques de la couche superficielle.

A.3. Cas de deux plaques collées avec contraintes initiales et courbure initiale

Il est possible de reprendre le même formalisme pour tenir compte d'une contrainte et d'une courbure initiale de l'hétérostructure avant le recuit thermique. Le système initial est caractérisé par $(P_{01}, P_{02}, \rho_0, d_1, d_2)$ et au final par $(P_1, P_2, \rho, d_1, d_2, \Delta T)$.

L'équation 6 devient :

$$\alpha_1*(T_f-T_i)+(P-P_0)/(E_1*d_1)*(1-\nu_1)+d_1/2(1/\rho-1/\rho_0)=\alpha_2*(T_f-T_i)-(P-P_0)/(E_2*d_2)*(1-\nu_2)-d_2/2(1/\rho-1/\rho_0)$$

Et on obtient de la même façon :

$$1/\rho = \frac{6(1+m^2) \left((\alpha_1 - \alpha_2)(T_f - T_i) + P_0 \left(\frac{1}{E_1 h_1} + \frac{1}{E_2 h_2} \right) + \frac{d_1 + d_2}{2\rho_0} \right)}{(d_1 + d_2) \left(3(m+1)^2 + \left(m^2 + \frac{1}{mn} \right) (mn+1) \right)}$$

$$\text{Où, } \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = \frac{6(1+m^2)(\alpha_1 - \alpha_2)(T_f - T_i)}{(d_1 + d_2) \left(3(m+1)^2 + \left(m^2 + \frac{1}{mn} \right) (mn+1) \right)}$$

Avec toujours,

$$\sigma_1 = \frac{1}{\rho} \left[E_1' \left(z - \frac{d_1}{2} \right) + \frac{1}{d_1} \left(\frac{E_1'd_1^3 + E_2'd_2^3}{6(d_1 + d_2)} \right) \right]$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\rho} \left[E_2' \left(z - d_1 - \frac{d_2}{2} \right) - \frac{1}{d_2} \left(\frac{E_1'd_1^3 + E_2'd_2^3}{6(d_1 + d_2)} \right) \right]$$

Le collage courbé (avec une courbure initiale) de deux substrats permet donc d'imposer une contrainte à température ambiante même sans recuit thermique. Il est intéressant de noter que si cette courbure est judicieusement choisie, lors du recuit thermique, les contraintes internes ainsi que la courbure de l'hétérostructure peuvent diminuer voir s'annuler.

A.4. Prise en compte d'une variation en épaisseur

Il est aussi possible de prendre en compte l'amincissement d'une ou des deux plaques en plus du recuit thermique. D'une façon générale, le système initial est alors caractérisé par (P_0 , P_0 , ρ_0 , d_1 , d_2) et au final par (P_1 , P_2 , ρ , x_1 , x_2 , ΔT).

On reprend alors le même formalisme et on obtient :

$$P_0 = \frac{1}{\rho_0} \frac{2}{d_1 + d_2} \left(\frac{E_1' d_1^3}{12} + \frac{E_2' d_2^3}{12} \right)$$

$$P = \frac{1}{\rho} \frac{2}{x_1 + x_2} \left(\frac{E_1' x_1^3}{12} + \frac{E_2' x_2^3}{12} \right)$$

Au niveau de l'interface,

$$\alpha_1 \Delta T + P / (E_1' x_1) - P_0 / (E_1' d_1) + (x_1 / (2\rho) - d_1 / (2\rho_0)) = \alpha_2 \Delta T - (P / (E_2' x_2) - P_0 / (E_2' d_2)) - (x_2 / (2\rho) - d_2 / (2\rho_0))$$

et on obtient :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\left[2(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T + \frac{d_1 + d_2}{\rho_0} + 2P_0 \left(\frac{1}{E_1' d_1} + \frac{1}{E_2' d_2} \right) \right]}{\left[\frac{E_1' x_1^3 + E_2' x_2^3}{3(x_1 + x_2)} \left(\frac{1}{E_1' x_1} + \frac{1}{E_2' x_2} \right) + (x_1 + x_2) \right]}, \text{ ou}$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\left[\frac{E_1' d_1^3 + E_2' d_2^3}{3(d_1 + d_2)} \left(\frac{1}{E_1' d_1} + \frac{1}{E_2' d_2} \right) + (d_1 + d_2) \right]}{\left[\frac{E_1' x_1^3 + E_2' x_2^3}{3(x_1 + x_2)} \left(\frac{1}{E_1' x_1} + \frac{1}{E_2' x_2} \right) + (x_1 + x_2) \right]} + \frac{2(\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T}{\frac{E_1' x_1^3 + E_2' x_2^3}{3(x_1 + x_2)} \left(\frac{1}{E_1' x_1} + \frac{1}{E_2' x_2} \right) + (x_1 + x_2)}$$

Et nous avons toujours :

$$\sigma_i = \frac{P_i}{x_i} + \frac{E_i'}{\rho} \left(z - \sum_{j < i} x_j - \frac{x_i}{2} \right) \text{ où } z \text{ est la distance depuis la face arrière de la première couche}$$

(en bas de la structure)

Il est donc possible de prendre en compte l'amincissement que subit une des plaque lors du transfert thermique provoqué par la technologie Smart Cut™ par exemple. Il n'est pas forcément nécessaire de calculer toute l'évolution des contraintes et des rayons de courbures au

cours des recuits thermiques, du transfert, et du refroidissement, seuls les états initiaux et finaux sont importants (si les contraintes engendrées par les recuits maintiennent l'hétérostructure dans les hypothèses de ce modèle mécanique (pas de fluage, de ductilité, de rupture...)).

A.5. Généralisation à un nombre de plaques infini

Suivant les travaux de Feng et al. [FEN 1983], il est possible de généraliser ces équations au cas d'un nombre illimité de plaques collées les unes sur les autres.

On utilise le même formalisme : le système initial est (P_{0i}, ρ_{0i}, d_i) et au final : $(P_i, \rho, x_i, \Delta T)$.

Nous avons toujours l'équilibre des forces et des moments :

$$\sum_{i=1}^N P_i = 0, \quad \sum_{i=1}^N M_i + \sum_{i=1}^N P_i \left(\sum_{j<i} x_j + \frac{x_i}{2} \right) = 0, \quad \text{où } M_i = \frac{E'_i x_i^3}{12\rho} \text{ et } E'_i = \frac{E_i}{1-\nu_i}$$

Et l'égalité des déplacements aux interfaces en prenant en compte l'état initial:

$$\alpha_i \Delta T_i + \frac{P_i}{E'_i x_i} - \frac{P_{0i}}{E'_i d_i} + \frac{x_i}{2\rho} - \frac{d_i}{2\rho_{0i}} = \alpha_{i+1} \Delta T + \frac{P_{i+1}}{E'_{i+1} x_{i+1}} - \frac{P_{0(i+1)}}{E'_{i+1} d_{i+1}} - \frac{x_{i+1}}{2\rho} + \frac{d_{i+1}}{2\rho_{0i}}$$

Ces dernières équations forment un système de n-1 équation pour n inconnue, pour le résoudre on utilise en plus l'équation :

$$\sum_{i=1}^N P_i = 0.$$

Pour commencer, on tire P_i en fonction de P_1 en sommant les $(i-1)$ ^{ième} premières lignes :

$$\sum_{k<i} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} + 2 * \frac{x_k}{2\rho} \right] + \frac{P_1}{E'_1 x_1} - \frac{P_{01}}{E'_1 d_1} - \frac{x_1}{2\rho} = \frac{P_i}{E'_i x_i} - \frac{P_{0i}}{E'_i d_i} - \frac{x_i}{2\rho}$$

$$P_i = E'_i x_i * \left\{ \sum_{k<i} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} + 2 * \frac{x_k}{2\rho} \right] + \frac{P_1}{E'_1 x_1} - \frac{P_{01}}{E'_1 d_1} + \frac{P_{0i}}{E'_i d_i} + \frac{x_i}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} \right\}$$

Or, $\sum_{j=1}^N P_j = 0$, donc

$$\sum_j \left[E'_j x_j * \left\{ \sum_{k<j} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} + 2 * \frac{x_k}{2\rho} \right] + \frac{P_1}{E'_1 x_1} - \frac{P_{01}}{E'_1 d_1} + \frac{P_{0j}}{E'_j d_j} + \frac{x_j}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} \right\} \right] = 0$$

Donc,

$$\frac{P_1}{E_1'x_1} \sum_j E_j'x_j + \sum_j \left[\begin{array}{l} E_j'x_j * \sum_{k<j} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ E_j'x_j * \left[\sum_{k<j} \left(2 * \frac{x_k}{2\rho} \right) + \frac{x_j}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} - \frac{P_{01}}{E_1'd_1} + \frac{P_{0j}}{E_j'd_j} \right] \end{array} \right] = 0$$

$$P_1 = - \frac{E_1'x_1}{\sum_j E_j'x_j} * \sum_j \left[\begin{array}{l} E_j'x_j * \sum_{k<j} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ E_j'x_j * \left[\sum_{k<j} \left(2 * \frac{x_k}{2\rho} \right) + \frac{x_j}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} - \frac{P_{01}}{E_1'd_1} + \frac{P_{0j}}{E_j'd_j} \right] \end{array} \right]$$

On remplace P_1 dans l'expression de P_i en fonction de P_1 :

$$P_i = E_i'x_i * \left\{ \begin{array}{l} \sum_{k<i} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} + 2 * \frac{x_k}{2\rho} \right] - \\ \frac{1}{\sum_j E_j'x_j} * \sum_j \left[\begin{array}{l} E_j'x_j * \sum_{k<j} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ E_j'x_j * \left[\sum_{k<j} \left(2 * \frac{x_k}{2\rho} \right) + \frac{x_j}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} - \frac{P_{01}}{E_1'd_1} + \frac{P_{0j}}{E_j'd_j} \right] \end{array} \right] + \\ - \frac{P_{01}}{E_1'd_1} + \frac{P_{0i}}{E_i'd_i} + \frac{x_i}{2\rho} - \frac{x_1}{2\rho} \end{array} \right\}$$

$$P_i = \frac{E_i'x_i}{\sum_j E_j'x_j} * \left\{ \begin{array}{l} \sum_j E_j'x_j * \sum_{k<i} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} + 2 * \frac{x_k}{2\rho} \right] - \\ \sum_j \left[\begin{array}{l} E_j'x_j * \sum_{k<j} \left[(\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T_k - \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ E_j'x_j * \left[\sum_{k<j} \left(2 * \frac{x_k}{2\rho} \right) + \frac{x_j}{2\rho} + \frac{P_{0j}}{E_j'd_j} \right] \end{array} \right] + \\ \sum_j E_j'x_j * \left(\frac{P_{0i}}{E_i'd_i} + \frac{x_i}{2\rho} \right) \end{array} \right\}$$

$$P_i = \frac{E_i'x_i}{\sum_j E_j'x_j} * \left\{ \begin{array}{l} \sum_j E_j'x_j * \left[\sum_{k<i} (\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T - \sum_{k<j} (\alpha_k - \alpha_{k+1})\Delta T \right] + \\ \sum_j E_j'x_j * \left[\sum_{k<j} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} - \sum_{k<i} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ \sum_j E_j'x_j * \left[\frac{x_i - x_j}{2\rho} + \sum_{k<i} \frac{x_k}{\rho} - \sum_{k<j} \frac{x_k}{\rho} \right] + \\ \sum_j E_j'x_j * \left[\frac{P_{0i}}{E_i'd_i} - \frac{P_{0j}}{E_j'd_j} \right] \end{array} \right\}$$

$$P_i = \frac{E'_i x_i}{\sum_j E'_j x_j} * \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\rho} \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{x_i - x_j}{2} + \sum_{k<i} x_k - \sum_{k<j} x_k \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<i} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T - \sum_{k<j} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<j} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} - \sum_{k<i} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{P_{0i}}{E'_i d_i} - \frac{P_{0j}}{E'_j d_j} \right] \end{array} \right\}$$

Ensuite à partir de cette expression des P_i et de $\sum_{i=1}^N M_i + \sum_{i=1}^N P_i \left(\sum_{j<i} d_j + \frac{d_i}{2} \right) = 0$, où

$$M_i = \frac{E'_i d_i^3}{12\rho} \text{ et } E'_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i}, \text{ on trouve l'expression de } \rho.$$

$$\frac{1}{\rho} = -12 * \frac{1}{\sum_i E'_i x_i^3} * \sum_i P_i \left(\sum_{j<i} x_j + \frac{x_i}{2} \right)$$

$$\frac{1}{\rho} = -12 * \frac{1}{\sum_i E'_i x_i^3} * \sum_i \frac{E'_i x_i}{\sum_j E'_j x_j} * \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\rho} \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{x_i - x_j}{2} + \sum_{k<i} x_k - \sum_{k<j} x_k \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<i} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T - \sum_{k<j} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<j} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} - \sum_{k<i} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{P_{0i}}{E'_i d_i} - \frac{P_{0j}}{E'_j d_j} \right] \end{array} \right\} \left(\sum_{j<i} x_j + \frac{x_i}{2} \right)$$

$$\frac{1}{\rho} \left\{ 1 + 12 * \frac{1}{\sum_i E'_i x_i^3} \sum_i \frac{E'_i x_i}{\sum_j E'_j x_j} * \left\{ \frac{1}{\rho} \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{x_i - x_j}{2} + \sum_{k<i} x_k - \sum_{k<j} x_k \right] \right\} \left(\sum_{j<i} x_j + \frac{x_i}{2} \right) \right\} =$$

$$-12 * \frac{1}{\sum_i E'_i x_i^3} * \sum_i \frac{E'_i x_i}{\sum_j E'_j x_j} * \left\{ \begin{array}{l} \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<i} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T - \sum_{k<j} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k<j} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} - \sum_{k<i} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2\rho_{0k}} \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{P_{0i}}{E'_i d_i} - \frac{P_{0j}}{E'_j d_j} \right] \end{array} \right\} \left(\sum_{j<i} x_j + \frac{x_i}{2} \right)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{-6 * \sum_i E'_i x_i * \left(2 \sum_{j < i} x_j + x_i \right) * \left\{ \begin{array}{l} \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k < i} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T - \sum_{k < j} (\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\sum_{k < j} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2 \rho_{0k}} - \sum_{k < i} \frac{(d_k + d_{k+1})}{2 \rho_{0k}} \right] + \\ \sum_j E'_j x_j * \left[\frac{P_{0i}}{E'_i d_i} - \frac{P_{0j}}{E'_j d_j} \right] \end{array} \right\}}{\sum_i E'_i x_i * \left[\sum_j E'_j x_j^3 + 3 * \left(2 \sum_{j < i} x_j + x_i \right) * \left\{ \sum_j E'_j x_j * \left[x_i - x_j + \sum_{k < i} 2x_k - \sum_{k < j} 2x_k \right] \right\} \right]}$$

Et nous avons toujours :

$$\sigma_i = \frac{P_i}{d_i} + \frac{E'_i}{\rho} \left(z - \sum_{j < i} d_j - \frac{d_i}{2} \right) \text{ où } z \text{ est la distance depuis la face arrière de la première couche.}$$

De même que pour le paragraphe A.2, il est possible de simplifier ces formules si on considère des couches fines sur un substrat épais. On se rend compte alors que la contrainte d'une couche ne dépend presque que de son interaction avec le substrat. L'influence de la contrainte des autres couches ne se fait sentir qu'au travers de la courbure du système global, or cette dernière est en général très faible comparé à la contrainte imposée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche considérée et le substrat.

A.6. Prise en compte de la variation du coefficient de dilatation thermique

Dans les paragraphes ci-dessus, les coefficients mécaniques des plaques étaient considérés comme constants en fonction de la température. Dans le cas du silicium et des autres matériaux usuels que l'on rencontre en microélectronique c'est relativement vrai pour le module d'Young et le coefficient de Poisson ($1/C_{ij} * dC_{ij}/dT \sim 10^{-6}$ [NIK 1971]), surtout dans la gamme de température que l'on explore en général (20°C-600°C). En revanche pour les coefficients de dilatation thermique leur variation est assez importante comme nous le verrons plus tard. Or, la différence entre les coefficients de dilatation thermique est à l'origine même de la contrainte qui apparaît dans les recuits thermiques des hétérostructures. Les variations de ces coefficients influencent donc beaucoup les résultats numériques. Pour prendre en compte les variations des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température, il faut rem-

placer $(\alpha_k - \alpha_{k+1}) \Delta T$ par $\int_{T_i}^{T_f} (\alpha_k(T) - \alpha_{k+1}(T)) dT$.

A.7. Calcul de l'énergie élastique stockée

Comme nous le verrons par la suite, la valeur seule de la contrainte induite dans une hétérostructure ne permet pas de connaître l'impact du budget thermique sur l'intégrité de l'hétérostructure. Deux substrats épais, par exemple 720 μm de Silicium et 1200 μm de silice fondue, supportent difficilement quelques dizaines de mégapascals alors qu'un film fin, par exemple 0,1 μm de silicium sur un substrat de silice fondue, tient facilement plusieurs centaines de mégapascals sans se détériorer. En effet, plus que la valeur de la contrainte en elle même, c'est le nombre de liaisons atomiques mises en jeux qui est important pour l'énergie emmagasinée au sein de l'hétérostructure. C'est cette énergie que le système peut utiliser pour relaxer les contraintes en provoquant une fracture, un décollement, une déformation plastique.... Une façon de rendre compte de ce paramètre est de calculer l'énergie élastique emmagasinée.

Pour un matériau, l'énergie élastique par unité de surface est (pour des déformations dans le plan xy où $\sigma_x = \sigma_y$):

$$\left[\frac{U}{S} \right]_M = \int_0^{t_M} \frac{(\sigma_x^2 + \sigma_z^2 - 2\nu\sigma_x\sigma_z)}{2.E} dt = \int_0^{t_M} \frac{2.(1-\nu)\sigma^2}{2.E} dt = \int_0^{t_M} \frac{\sigma^2}{.E'} dt$$

Comme, $\sigma_i = \frac{P_i}{d_i} + \frac{E'_i}{\rho} \left(z - \sum_{j<i} d_j - \frac{d_i}{2} \right)$ pour la plaque i,

$$\left[\frac{U}{S} \right]_i = \int_{\sum_{j<i} d_j}^{\sum_{j<i+1} d_j} \frac{\sigma_i^2}{E'_i} dz = \frac{1}{E'_i} \int_{\sum_{j<i} d_j}^{\sum_{j<i+1} d_j} \left(\frac{P_i}{d_i} + \frac{E'_i}{\rho} \left(z - \sum_{j<i} d_j - \frac{d_i}{2} \right) \right)^2 dz = \frac{1}{E'_i} \int_{\sum_{j<i} d_j}^{\sum_{j<i+1} d_j} (a + bz)^2 dz$$

Où $a = \frac{P_i}{d_i} - \frac{E'_i}{\rho} \left(\sum_{j<i} d_j + \frac{d_i}{2} \right)$ et $b = \frac{E'_i}{\rho}$

$$\left[\frac{U}{S} \right]_i = \frac{1}{E'_i} \left[a^2 Z + abZ^2 + \frac{b^2 Z^3}{3} \right]_{\sum_{j<i} d_j}^{\sum_{j<i+1} d_j}$$

$$\left[\frac{U}{S} \right]_i = \frac{1}{E'_i} \left[a^2 \sum_{j<i+1} d_j + ab \left(\sum_{j<i+1} d_j \right)^2 + \frac{b^2 \left(\sum_{j<i+1} d_j \right)^3}{3} \right] - \frac{1}{E'_i} \left[a^2 \sum_{j<i} d_j + ab \left(\sum_{j<i} d_j \right)^2 + \frac{b^2 \left(\sum_{j<i} d_j \right)^3}{3} \right]$$

Où $a = \frac{P_i}{d_i} - \frac{E'_i}{\rho} \left(\sum_{j<i} d_j + \frac{d_i}{2} \right)$ et $b = \frac{E'_i}{\rho}$

Pour connaître l'énergie élastique totale de la structure à une température donnée, il faut ensuite faire la somme des énergies élastiques de chaque plaque collée. Nous verrons par la suite

que cette grandeur peut s'avérer plus intéressante que la contrainte seule, notamment pour étudier la rupture des hétérostructures.

A.8. Les limites du modèle analytique

A.8.1. Les effets de bords

Jusqu'à présent nous avons considéré des plaques « infinies » sans prendre en compte les bords de ces dernières. Les contraintes que nous avons calculées sont alors radiales et parallèles aux interfaces de collage. Cependant, si l'on se rapproche des bords, cela change de façon importante. En effet, le bord de plaques provoque une surface libre perpendiculaire à l'interface de collage et donc aussi à la contrainte radiale de chaque plaque. Les atomes de cette surface sont donc libres de bouger et peuvent ainsi relaxer complètement la contrainte radiale. Cependant, les plaques sont toujours collées, et ce, jusqu'au bord, les différences de dilatation sont donc toujours présentes. En même temps que disparaissent les contraintes radiales deux autres contraintes apparaissent alors. L'une est perpendiculaire à l'interface de collage et la force qui en découle s'appelle « la force de pelage ». La deuxième est parallèle à l'interface de collage mais tangentielle aux bords des plaques que l'on appellera « contrainte de cisaillement ».

De nombreux travaux ont essayé de modéliser les amplitudes et les répartitions de ces différentes contraintes au bord des structures [SUH 1989, EIS 1990, EIS 1991]. Mais de nombreuses approximations et simplifications doivent être alors réalisées pour obtenir une formulation analytique. Eischen et al. [EIS 1990] ont effectué une comparaison entre différentes méthodes analytiques ou numériques [SUH 1986, HES 1969, HES2 1969] et concluent que les calculs analytiques des contraintes maximales sont du même ordre de grandeur que les calculs par éléments finis. Mais, la répartition des contraintes n'est pas toujours prévue avec justesse. Il semble que la méthode de Suhir et al. [SUH 1989] permette une très bonne approximation des contraintes de cisaillement et de pelage. Cependant leurs calculs ont été réalisés à partir d'une généralisation d'un problème de poutres et non pas directement pour des plaques circulaires. Il est intéressant de noter que, dans l'ensemble de ces études, les effets de bords s'étendent sur 1 à 5 fois l'épaisseur de la plaque considérée. Pour un substrat de $750\mu\text{m}$, cela fait entre 1mm et quelques mm. Mais, pour des couches fines, par exemple de 100nm , les effets de bords peuvent s'étendre sur plus de 10fois l'épaisseur, soit environs $1\mu\text{m}$. Cela peut paraître faible mais cependant suffire pour endommager de façon importante une structure. En effet, si une couche, insérée entre deux matériaux, adhère mal à l'un deux, la force de pelage va provoquer le

décollement de la couche, les effets de bord se déplacent alors de proche en proche séparant complètement les deux matériaux. Il arrive aussi que ces effets de bords puissent être mis à profit pour induire une contrainte spécifique pour certaines applications. Par exemple, si l'on considère un SOI avec un film mince de silicium et une couche enterrée en nitrure de silicium. Suivant la technique et la température de dépôt du nitrure, ce dernier peut posséder une contrainte relativement importante à température ambiante. En revanche le film de silicium, ayant le même coefficient de dilatation que le substrat de silicium, lui, n'a aucune contrainte (si on néglige celle imposée par la courbure) loin des bords. Si on coupe (par lithographie par exemple) les deux films de silicium et de nitrure, les effets de bords vont permettre au nitrure de relaxer une partie de sa contrainte en transférant au film de silicium [LAM 2008]. Bien évidemment le rapport entre la largeur de la zone isolée et les épaisseurs des films de nitrures et de siliciums doit être judicieusement choisi pour que le film de silicium soit contraint de façon homogène et avec une certaine amplitude. Le silicium ainsi contraint peut par exemple être utilisé comme canal pour un CMOS où la tension permet d'augmenter la mobilité électronique. Il est également possible d'obtenir la même chose avec le dépôt d'un film de nitrure sur un silicium préalablement gravé [AND 2007]. Les effets de bords sont plus durs à prévoir mais le même type de transfert de contraintes est réalisé.

Il semble que seul le calcul numérique par éléments finis puisse donner précisément l'amplitude et la répartition des contraintes des effets de bords. Ceci est d'autant plus vrai pour des plaques collées car ces dernières sont très rarement coupées à angle droit. Elles ont des chanfreins dont la présence et la géométrie vont influencer les résultats. Il serait cependant intéressant de pouvoir rapidement calculer les forces de pelage et de cisaillement pour regarder grossièrement l'impact de certains procédés technologiques. Par exemple, suivant les épaisseurs relatives des matériaux collés, la force de pelage peut être "négative" et avoir tendance à "recoller" les plaques ce qui pourrait être très intéressant pour certaines applications où l'énergie du collage moléculaire est restée faible. Etablir une corrélation entre le décollement d'une structure et l'amplitude de la force de pelage pourrait aussi être très intéressant pour anticiper les choix technologiques pour la mise en œuvre du collage moléculaire.

A.8.2. Les grandes déformations

Beaucoup de matériaux n'ont plus un comportement mécanique linéaire lorsqu'ils sont soumis à de fortes contraintes et déformations [FIN 1997]. La simulation d'hétérostructures à haute température demandera donc de prendre en compte cette non linéarité mécanique. Par ailleurs, en plus de ce phénomène, la forme de la déformation générale de l'hétérostructure n'est pas stable. En effet, pour de faible déformation, les plaquettes circulaires se déforment sous la

forme d'une calotte sphérique. Mais comme un plan n'est pas développable en sphère, lorsque le rayon de courbure devient trop petit, la déformation devient instable et l'on assiste à un phénomène de flambage vers une autre forme géométrique (selle de cheval...) [FRE 2000, MEZ 2006]. La simulation de cette instabilité n'est cependant pas facile car il faut abandonner les hypothèses d'axisymétrie du système qui simplifient habituellement beaucoup les calculs. En outre, les phénomènes d'instabilité ne sont jamais simples à simuler.

Il serait tout de même intéressant de faire des mesures précises de la déformation des hétérostructures obtenues par collage moléculaire et avec l'aide de simulation par éléments finis de regarder à quel point ces phénomènes interviennent et s'ils peuvent expliquer certains comportements comme la rupture de l'hétérostructure par exemple. Lors du recuit thermique, le flambage, brusque, et le changement de répartition des contraintes internes qui en résulte peut, peut être, expliquer la rupture sans prendre en considération d'autres paramètres mécaniques (contrainte limite à la rupture des matériaux, énergie élastique stockée...).

Au sein du laboratoire, de nombreuses hétérostructures ont été réalisées (SiC/Si, GaN/Si, GaN/saphire, InP/Si, GaAs/Si...) nous allons maintenant en détailler une, plus particulièrement, le silicium sur Silice fondue, afin de voir une application concrète de la problématique des hétérostructures.

B. Les Substrats SOQ

Le silicium sur silice fondue permet d'obtenir une couche monocristalline de silicium sur un substrat transparent, ce qui peut avoir notamment des applications dans le domaine des systèmes de projection optique (vidéo projecteur...) et de l'optoélectronique. Ces substrats ont abusivement été appelés SOQ (silicon on quartz) bien que le substrat transparent ne soit pas en Quartz mais en silice fondue, soit un verre de SiO_2 pur et complètement amorphe. Nous garderons cependant cette appellation, très courte, au cours de ce manuscrit.

En général, pour les applications visées, le but est d'obtenir un film très mince de silicium transféré sur le substrat transparent par collage moléculaire. Mais le recuit thermique utilisé pour le collage induit des contraintes au sein de l'hétérostructure et peut provoquer sa détérioration comme on peut le voir sur la figure 59.



figure 59 : Sachet en plastique contenant les restes d'un collage silicium/silice fondue recuit à une température trop importante!!!!!!

Avec ce système, nous avons, dans un premier temps, vérifié les valeurs de contraintes données par le modèle analytique avec des simulations numériques par éléments finis.

B.1. Validation des modèles analytiques

Nous avons tout d'abord réalisé une simulation par éléments finis de la structure SOQ, collée à température ambiante et recuite à 2 températures : 500°C et 1000°C. Cette simulation a été réalisée avec CASTEM 2000 en mode 2D axisymétrique. Les contraintes, en sortie de ces calculs, sont : les contraintes dans le plan de l'hétérostructure (SMRR contrainte radiale), les contraintes perpendiculaires au plan de l'hétérostructure (SMZZ contrainte axiale) et les contraintes de cisaillement (SMRZ). SMZZ permet de quantifier la force de « pelage » à l'extrémité de l'hétérostructure qui traduit la force d'arrachement d'une couche par rapport à l'autre (cf. figure 60).

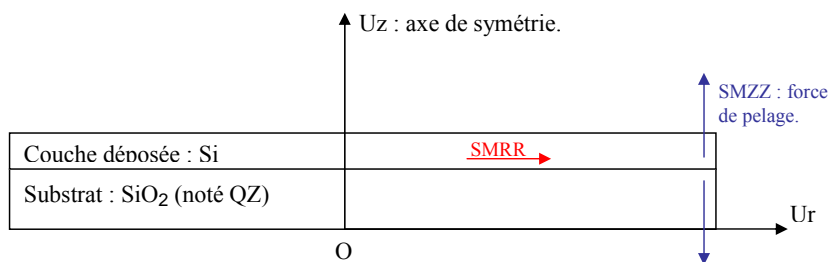


figure 60 : Représentation schématique de l'hétérostructure SOQ.

Pour cette simulation, nous avons pris comme hypothèses :

- Les matériaux sont considérés isotropes (on ne tient pas compte de l'anisotropie cristallographique).
- Les matériaux sont supposés avoir un comportement élastique parfait (loi de Hooke : $[\sigma]=E*[\epsilon]$).
- Les propriétés physiques (module de Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation) sont supposées ne pas varier avec la température.

Les calculs ont été menés en 2D axisymétrique. Cette approche est cohérente puisque les matériaux sont considérés comme isotropes.

Dans le tableau 3, on peut voir les données mécaniques utilisées pour cette simulation. L'épaisseur du silicium est de $720\mu\text{m}$ et celle de la silice fondue de $1200\mu\text{m}$.

	Si	SiO ₂ (QZ)
Module de Young (Pa)	$1.3 \cdot 10^{11}$	$7.3 \cdot 10^{10}$
Coefficient de Poisson	0.30	0.17
Coefficient de dilatation	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$5.50 \cdot 10^{-7}$

tableau 3 : Données mécaniques utilisées pour la simulation des SOQ.

Pour le calcul par élément finis, le maillage a d'abord été optimisé pour réaliser le meilleur compromis entre temps de calcul et stabilité de l'état de contrainte avec le maillage, notamment à l'extrémité de l'hétérostructure. La dimension radiale a , quant à elle, été choisie afin de limiter le volume à mailler, sans pour autant influencer l'état de contrainte à l'extrémité du bi-lame. En général, les calculs ont été réalisés sur seulement 3mm de rayon.

En ce qui concerne les conditions aux limites, les nœuds du maillage, portés par l'axe de symétrie, sont bloqués en translation selon la direction U_r et le point O (origine du repère sur la figure 60) est bloqué en déplacement.

Nous avons pris comme température de collage : 25°C . A cette température, le système est supposé non contraint.

Avec le calcul par éléments finis, on peut voir que la contrainte radiale est constante loin des bords de l'hétérostructure et qu'elle disparaît en arrivant sur ces derniers. On voit aussi clairement la ligne neutre dans chaque couche avec le passage des zones de tension aux zones de compression.

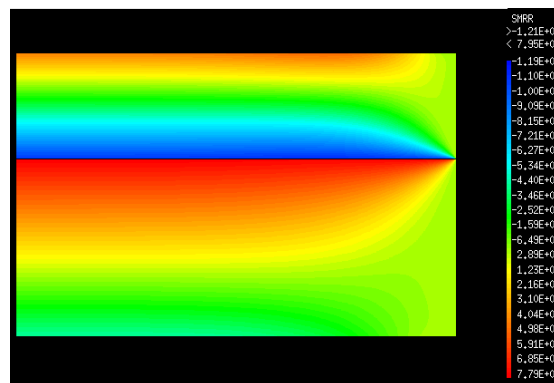


figure 61 : Contrainte radiale d'un SOQ à 500°C .

On peut également tracer cette contrainte à une certaine altitude en fonction de la position sur le rayon de la structure. Sur la figure 62a, on se place à l'interface avec un différentiel de température de 500°C et 1000°C . Sur la figure 62b, on se place sur les surfaces extérieures de l'hétérostructure et à ces deux mêmes températures.

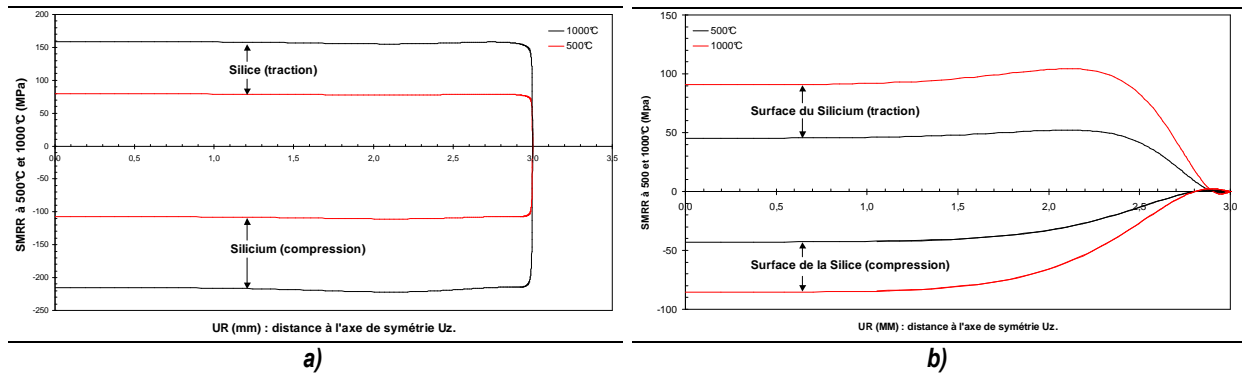


figure 62 : Contrainte radiale d'un SOQ à 500°C et à 1000°C, a) à l'interface, b) sur les faces extérieures de l'hétérostructure.

Si on utilise les formules analytiques développées au paragraphe A.5 avec les mêmes données mécaniques on peut voir sur la figure 63 que l'on obtient bien les mêmes résultats. Analytiquement, on trouve à 525°C, 78,91 MPa pour le Qz et -107,3 MPa pour le Si à l'interface du SOQ, loin de l'extrémité du bilame. Et la simulation par éléments finis donne 79,29 MPa pour la silice et -107,6 MPa pour le silicium. Les deux simulations numériques sont donc comparables à mieux que 0,5%.

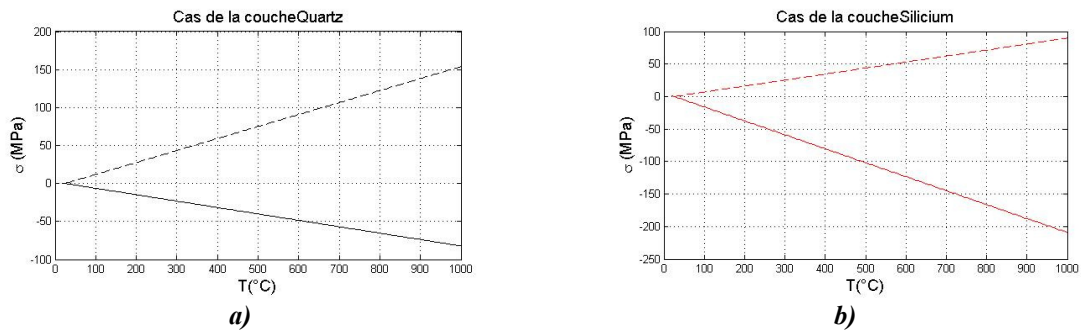


figure 63 : Simulation analytique d'un SOQ, a) couche de Si, b) couche de silice fondue.

Grâce à la simulation par éléments finis, il est aussi possible d'observer les effets de bords. La force de pelage est représentée par les deux boucles orientées selon l'axe Oz à l'extrémité de l'hétérostructure représentée sur la figure 64a et traduit directement la force qui tend à séparer le silicium de l'autre substrat. On peut remarquer également sur figure 64b que la contrainte de cisaillement est très localisée à l'interface de collage, juste au bord de l'hétérostructure.

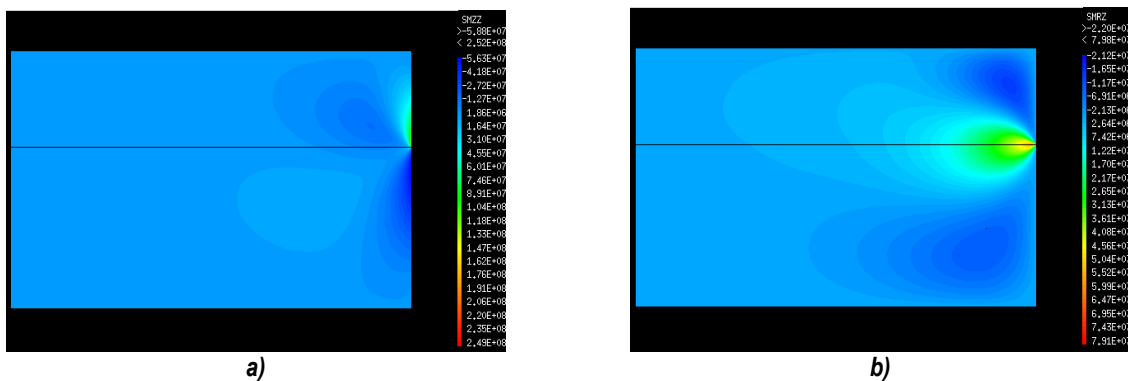


figure 64 : Contrainte a) axiale et b) de cisaillement d'un SOQ à 500°C.

Si on trace (cf. figure 65) la force de pelage à l'interface de collage en fonction de la distance au bord de l'hétérostructure, on peut remarquer que le résultat est tout à fait comparable aux résultats de Suhir et al. [SUH 1989].

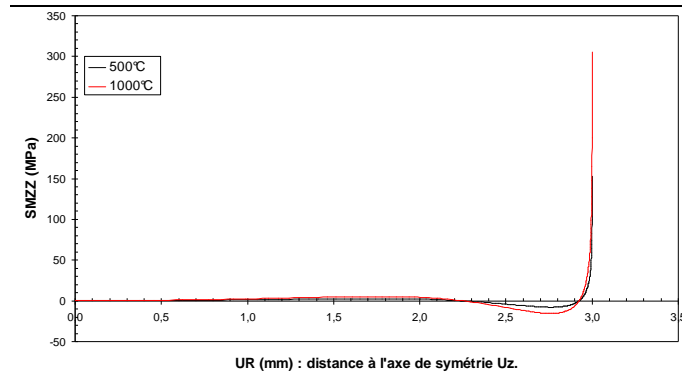


figure 65 : Evolution de la force de pelage à l'interface de collage d'un SOQ à deux températures différentes (500°C et 1000°C) en fonction de la distance au bord de l'hétérostructure.

Le même accord entre la simulation numérique et analytique a également été obtenu avec un film mince de silicium (400nm). Pour les effets de bords (force de pelage et de cisaillement), on a également confirmé que leurs effets étaient du même ordre de grandeur que les épaisseurs des couches considérées. Comme on peut le voir sur la figure 65 et la figure 66, la force de pelage s'étend sur environ 2mm avec un substrat de silicium de 720 μ m d'épaisseur et sur seulement 3 μ m avec un film mince de 400nm. Il est aussi intéressant de constater que les effets de bords s'étendent, proportionnellement, beaucoup plus dans le cas de film mince (8 fois l'épaisseur) que dans le cas de substrats épais (2-3 fois l'épaisseur).

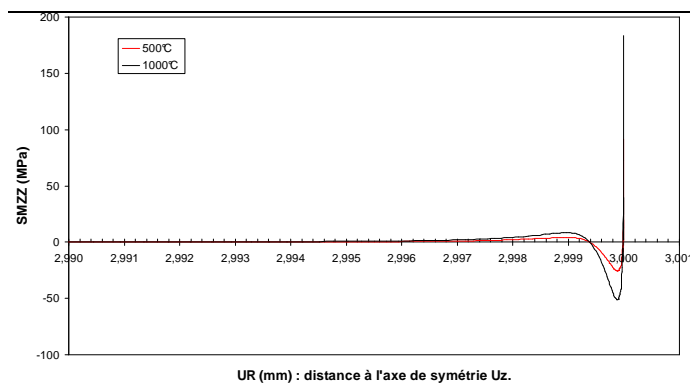


figure 66 : Evolution de la force de pelage à l'interface de collage d'un SOQ à deux températures différentes (500°C et 1000°C) en fonction de la distance au bord de l'hétérostructure dans le cas d'un film mince de silicium (400nm).

Le modèle analytique est donc a priori validé. Cependant, vu le bon accord entre les simulations numériques et le modèle de simulation des effets de bords proposé par Suhir et al. [SUH 1989], il serait intéressant d'étendre le modèle analytique pour y inclure la prédiction des effets de bords, tout en gardant à l'esprit qu'une validation par les éléments finis sera nécessaire avant de tirer des conclusions importantes pour une application.

B.2. Tenue en température de l'hétérostructure

Avant tout chose, il est important de connaître la température maximale que peut supporter l'hétérostructure. Pendant le recuit thermique du collage moléculaire, soit l'hétérostructure se décolle soit elle se casse à une certaine température. Dans ce dernier cas, soit les deux plaques cassent, soit un seul des deux substrats se brise tout en restant collé au deuxième resté intact (ce cas se rencontre lorsque qu'un des deux matériaux est beaucoup plus fragile que l'autre, lors d'un collage Silicium-Germanium par exemple). Si l'hétérostructure se décolle, il faut alors essayer de renforcer l'énergie de collage ou bien considérer la température de décollement comme la température limite à ne pas dépasser au cours d'un procédé technologique. Dans le cas du SOQ, les premières expériences nous donnaient une température limite de 450°C avec la casse des deux substrats. La plaque de silicium était de 720µm avec un notch et la plaque de silice fondue était de 1200µm avec un méplat. Comme on peut le voir sur la figure 67, la cassure se fait selon un schéma concentrique. A 450°C, la casse s'est produite en plusieurs temps (plusieurs "explosions" successives ont été audibles, sur un intervalle de temps de l'ordre de 5min). On peut donc imaginer que la plaque s'est progressivement carotée. La température du four ayant ensuite été baissée, le phénomène de casse s'est arrêté.

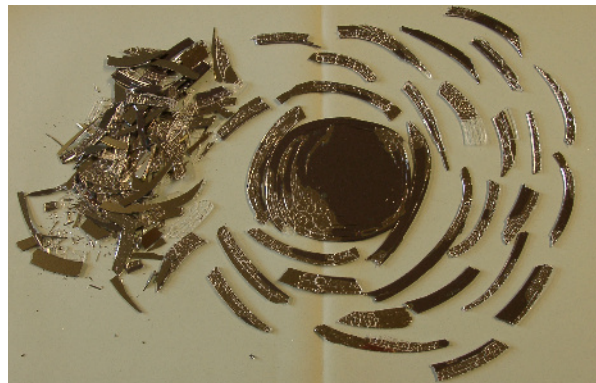


figure 67 : Recuit à 450°C d'un SOQ constitué d'un silicium de 720µm avec un notch et d'une plaquette de silice fondue de 1200µm avec un méplat.

Nous n'avons pas encore compris de façon précise pourquoi une telle géométrie circulaire est apparue lors de la casse de l'hétérostructure mais nous avons imaginé que cela pouvait être dû à la différence de géométrie des deux plaques collées. En effet, le méplat de la plaquette de silice fondue laisse une surface importante de silicium sans contre plaque. Lors du recuit thermique, cette zone sera donc sans contrainte. A la périphérie de cette zone, le fort gradient de contrainte pourrait expliquer le démarrage en périphérie de la casse. Pour essayer d'obtenir une tenue en température plus importante, nous avons alors collé deux plaques identiques avec des méplats (la silice fondue nous était fourni avec un méplat). Cette fois, l'hétérostructure a tenu jusqu'à 660°C. Comme le montre la figure 68, le SOQ s'est cassé selon un schéma

aléatoire. Contrairement au cas précédent, l'hétérostructure a cassé en plus gros morceaux, sans géométrie particulière. Pour chaque morceau, le silicium est presque intacte alors que la silice fondue est totalement fissuré. On remarque également que, malgré la casse et la forte fissuration du substrat de silice fondue, le collage tient toujours parfaitement. La silice fondue semble plus fragile que le silicium dans ce cas particulier de sollicitation mécanique.

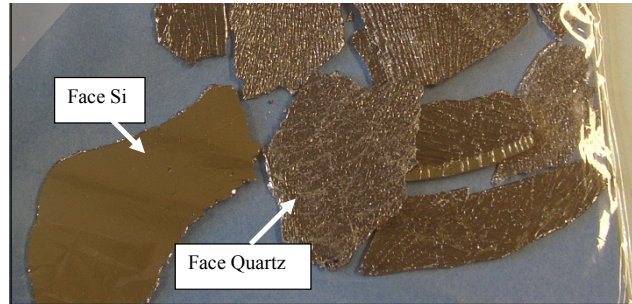


figure 68 : Recuit à 660°C d'un SOQ constitué d'un silicium de 720 μm avec un méplat et d'une plaquette de silice fondue de 1200 μm avec un méplat.

A cette température, comme le montre la simulation de la figure figure 69, les contraintes sont de [99MPa / -193,5MPa] dans le silicium et de [111,6MPa / -55MPa] dans la silice fondue. La flèche de la structure atteint presque 7,8mm (ρ de 0,633m⁻¹) et l'énergie élastique stockée est de 27J/m² et 44J/m² dans le silicium et la silice fondue respectivement.

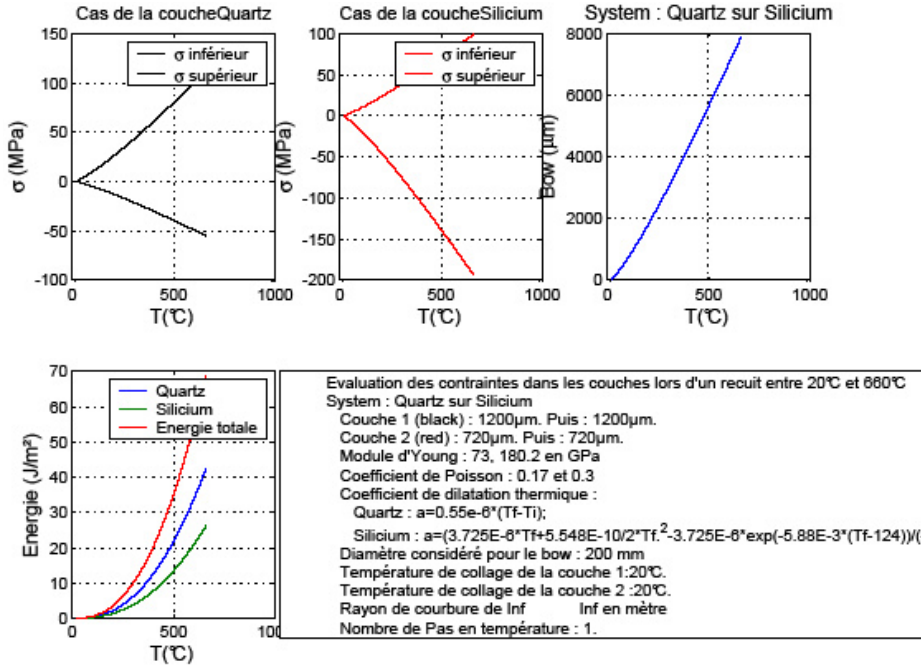


figure 69 : simulation de la contrainte d'un SOQ lors d'une recuit thermique jusqu'à 660°C avec un coefficient de dilatation thermique du silicium variant avec la température [OKA 1984].

Vu les "faibles" niveaux de contrainte obtenus à cette température, il semble que l'origine de la fracture provienne plus du niveau d'énergie élastique stockée. La déformation théorique (7,8mm) est aussi très importante. Le système est très certainement dans le domaine des grandes déformations avec notamment un rayon de courbure non constant le long du diamètre de

l'hétérostructure et avec une géométrie de déformation non sphérique. Ces deux derniers phénomènes conduisent alors à des gradients de contrainte dans le plan de l'hétérostructure pouvant être à l'origine du départ de la fracture. Il serait vraiment très intéressant de simuler (par éléments finis) ce domaine des grandes déformations pour étudier plus en détails la fracture des hétérostructures.

Pour élaborer la structure visée (un film mince de silicium sur un substrat de silice fondue), il faut maintenant amincir le substrat de silicium. Comme dans le cas des substrats twistés, il est possible d'utiliser les techniques de rodage avec l'utilisation ou non d'un substrat SOI suivant l'épaisseur de silicium désiré. Il ne faut alors pas dépasser 660°C tant que les substrats sont épais, ce qui n'est pas un problème puisque les énergies de collage obtenues dès 200°C sont en général suffisantes pour permettre l'amincissement mécanique. Cette technique d'amincissement par rodage présente cependant l'inconvénient de consommer un substrat de silicium (voir même de SOI) à chaque réalisation. Il serait plus intéressant d'utiliser une autre technologie d'amincissement comme la technologie Smart Cut™ par exemple.

B.3. Utilisation de Smart Cut™ avec une hétérostructure

Comme expliqué précédemment, la technologie Smart Cut™ utilise une implantation ionique d'hydrogène pour créer une zone fragilisée au sein du matériau que l'on souhaite transférer. Après le collage moléculaire sur un second matériau et au cours d'un recuit thermique, en général, une fracture se propage au niveau de la zone fragilisée ce qui transfère alors un film mince du premier matériau sur le second. Le reste du premier substrat peut alors être réutilisé pour d'autres transferts. Cette technologie est donc plus intéressante que la technique d'amincissement par rodage. Cependant, lors que nous avons essayé de l'utiliser avec un SOQ après un recuit de transfert à 450°C, les deux substrats se sont cassés. Or, 450°C est bien inférieur à la température limite de cette hétérostructure (660°C). Même en baissant jusqu'à 275°C la température de transfert, nous n'avons pas réussi à conserver intacts les deux substrats. Ce n'est donc pas seulement la contrainte imposée par le recuit thermique qui est à l'origine de la casse des substrats. En fait, si on simule l'amincissement induit par le procédé Smart Cut™ (cf. figure 70), on se rend compte qu'au moment de ce dernier, un important saut de contrainte et d'énergie élastique se produit. En effet, après le transfert, les liens atomiques entre les deux substrats sont rompus, annulant ainsi la contrainte due à la différence de CTE. Or la vitesse de

propagation de la fracture est très rapide (supérieur à 2000m/s [LAG 2000] (vitesse du son dans le silicium : 4500m/s)).

L'origine de la casse de l'hétérostructure est donc plus due à la propagation très rapide d'une onde acoustique plutôt qu'à la valeur absolue de la contrainte. Comme cette onde de choc provient de l'intérieur même des matériaux, il nous semble difficile de jouer sur sa vitesse d'application, en revanche, son amplitude peut être modulée en jouant sur celle du saut de contrainte au moment du transfert. Plusieurs techniques sont disponibles pour cela.

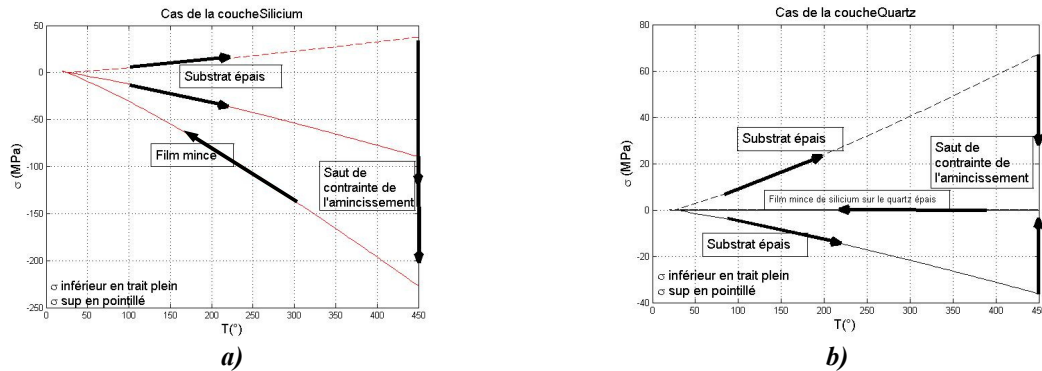


figure 70 : Simulation du saut de contrainte lors de l'amincissement induit par le procédé Smart Cut™ dans le cas d'un SOQ avec une température de transfert de 450°C a) pour le silicium qui est aminci de 720 μ m à 0.1 μ m et b) pour la silice fondue.

B.3.1. Le Collage moléculaire à chaud

Comme la contrainte provient de la différence de température entre la température de collage et la température de transfert, nous avons décidé de coller l'hétérostructure à chaud pour diminuer le différentiel de température. A pression ambiante, nous avons montré qu'il était possible de réaliser un collage moléculaire jusqu'à environ 500°C. Il semble que cela soit une limite imposée par les machines plus que par le collage moléculaire lui-même. Malheureusement à ces températures l'énergie de collage est très faible et les plaques se décollent avant de transférer. Nous n'avons, pour le moment, réussi à obtenir un transfert thermique qu'avec une température de collage d'environ 70°C. En utilisant les conditions d'implantation adéquate, et avec un recuit de transfert de seulement 275°C, nous avons réussi à conserver intacte la plaque de silice fondue avec son film mince de silicium, mais le reste du substrat de silicium était cassé (cf. figure 71) pour un différentiel en température de 205°C.

Cette technique semble donc très intéressante mais il est nécessaire d'augmenter l'énergie de collage pour des températures de mises en contact supérieures (200-400°C). Une des possibilités serait d'utiliser les collages sous ultra vide avec une activation par faisceau d'argon [TAK 1998]. L'appariement direct des liaisons pendantes en température devrait être un gage d'une énergie de collage suffisante pour le transfert. Mais ce type de collage est très difficile à mettre en œuvre et relativement long ce qui consomme alors beaucoup de temps par plaque.

Nous avons donc cherché une technique utilisant toujours un collage à température ambiante, suivi d'un recuit thermique, pour garantir une bonne énergie de collage tout en diminuant le saut de contrainte. Pour cela nous avons décidé de jouer sur la contrainte elle-même au moment du collage moléculaire.

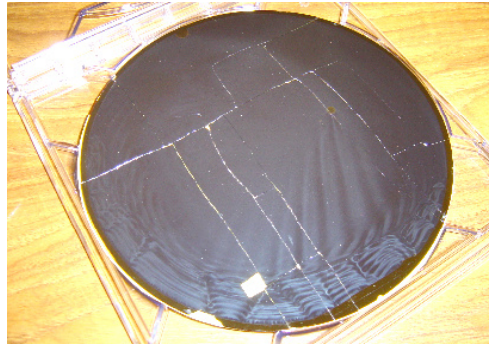


figure 71 : Reste du substrat de silicium après un transfert thermique à 275°C d'un collage à chaud à 70°C. Le substrat de silice fondue avec le film mince de silicium transféré est intact.

B.3.2. Le collage moléculaire courbé

L'idée du collage moléculaire courbé est d'imposer une contrainte dans chaque plaque avant la mise en contact pour qu'ensuite, lors du recuit thermique, le système relaxe d'abord cette dernière avant de contraindre les deux matériaux. L'intérêt est alors d'obtenir une température, T_{courb} , où la contrainte interne est nulle. Si cette température est égale ou proche de la température de transfert le saut de contrainte sera nul ou très faible.

Par exemple si on impose une courbure de 2m (rayon de courbure) à chaque substrat au moment du collage moléculaire, la figure 72 montre alors que $T_{\text{courb}}=265^{\circ}\text{C}$.

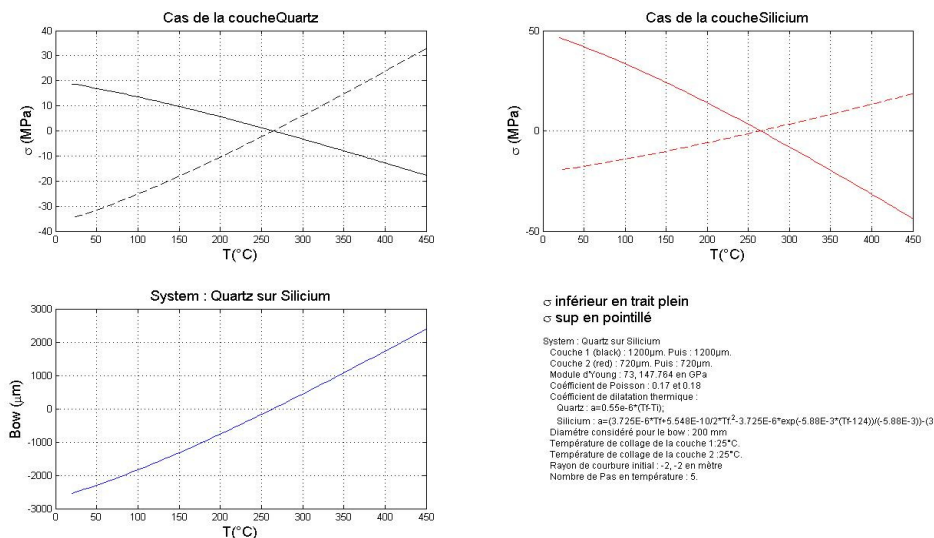


figure 72 : Simulation analytique de l'évolution en température de la contrainte interne d'une hétérostructure SOQ collé à température ambiante avec un rayon de courbure de 2m.

Pour le moment, c'est le plus petit rayon de courbure que nous avons réussi à imposer avant le collage moléculaire en utilisant des moules préformés. Avec un tel collage nous avons réussi

à obtenir plusieurs transferts thermiques sans casse d'aucun des deux substrats comme le montrent les trois figures ci-dessous (cf. figure 73, figure 74, et figure 75) avec différentes températures de transfert (300°C, 350°C, 400°C).

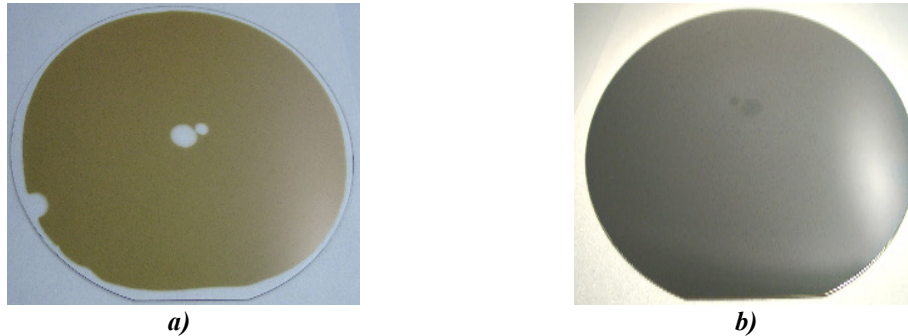


figure 73 : Transfert thermique à 300°C d'un substrat SOQ collé à température ambiante avec un rayon de courbure de 2m. a) substrat de silice fondue avec un film mince (300nm) de silicium, b) reste du substrat de silicium

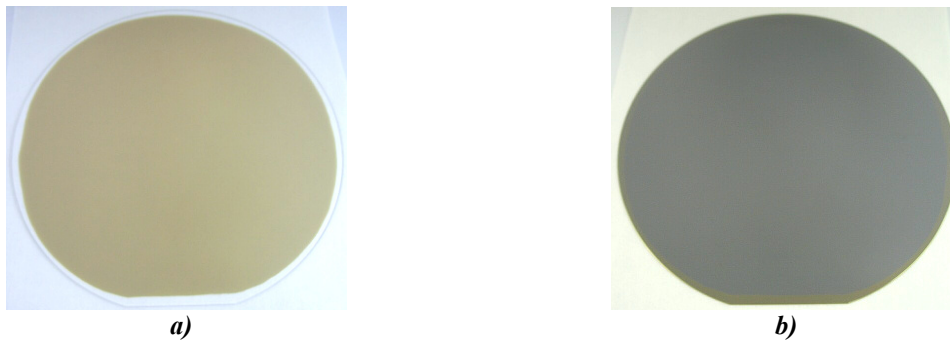


figure 74 : Transfert thermique à 350°C d'un substrat SOQ collé à température ambiante avec un rayon de courbure de 2m. a) substrat de silice fondue avec un film mince (300nm) de silicium, b) reste du substrat de silicium.

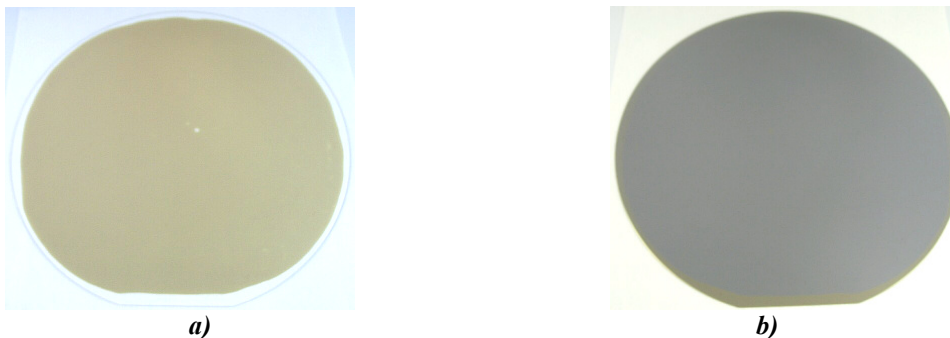


figure 75 : Transfert thermique à 400°C d'un substrat SOQ collé à température ambiante avec un rayon de courbure de 2m. a) substrat de silice fondue avec un film mince (300nm) de silicium, b) reste du substrat de silicium.

On peut remarquer que le système supporte un saut de contrainte provenant d'un différentiel en température de 145°C. Comme le collage à chaud n'avait pas fonctionné avec un différentiel de 205°C (cf. B.3.1), on peut en conclure que le différentiel de température maximal se situe entre 150°C et 200°C.

Cette technique fonctionne relativement bien, mais elle est assez difficile à mettre en œuvre car les contraintes emmagasinées juste avant le collage moléculaire sont importantes ce qui rend les substrats très fragiles. Personnellement, je pense que le collage à chaud est une option beaucoup plus intéressante car facilement automatisable et le temps de collage reste raisonnable.

ble (quelques minutes supplémentaires par plaques). Cette technique de collage ne permet cependant pas d'obtenir de bonne énergie. Il serait important d'en comprendre la raison et d'essayer d'y apporter une solution.

C. Etudes futures :

Au cours de ce chapitre deux grandes thématiques ont été abordées : la simulation des contraintes développées au sein des hétérostructures et la réalisation de substrats spécifiques. Nous allons maintenant regarder quels pourraient en être les développements.

C.1. Simulation des hétérostructures

En parallèle de l'élaboration de substrats spécifiques, le collage moléculaire d'hétérostructures permet d'obtenir des structures modèles pour l'étude des contraintes dans les matériaux. Le collage moléculaire permet en effet de lier intimement deux matériaux sans avoir à tenir compte, par exemple, de matériaux adhésifs. Il pourrait donc être très intéressant de confronter, au sein d'un sujet de recherche, les caractérisations et les simulations du comportement de ces structures (avec des couches épaisses ou fines). Dans un premier temps, il faudrait compléter les modèles analytiques développés dans ce chapitre afin d'y inclure les effets de bords, la non linéarité des matériaux aux grandes déformations, les variations des constantes mécaniques en fonction de la température, leur anisotropie éventuelle... La confrontation des simulations numériques avec des mesures expérimentales permettrait bien mettre en évidence les limites des différentes approches et l'importance relative des différents phénomènes. Ensuite, il serait très intéressant d'étudier la problématique de la rupture des hétérostructures. Est-elle liée à certaine propriété des matériaux? Quel critère peut-on mettre en place si on change d'hétérostructures? L'influence de la non linéarité du comportement mécanique des matériaux ou les instabilités mécaniques des grandes déformations pourraient être mises en évidence avec des structures se rapprochant d'un bilame parfait.

Lors d'une telle étude, l'utilisation du collage moléculaire aurait un autre avantage : celui de pouvoir faire varier le niveau de contrainte à une certaine température grâce à la réalisation de structures précontraintes (collage à chaud, collé courbé). Cela permettrait de découpler l'impact de la température et de la contrainte. Par exemple, pour l'étude de la rupture d'une hétérostructure, décaler le niveau de contrainte et donc de déformation normalement atteint à la

température de rupture permettrait de voir si un autre facteur, dépendant principalement de la température, n'interviendrait pas. Dans le cas du collage d'un substrat de silicium avec un substrat de silice fondue par exemple, il serait intéressant de regarder l'influence de la transition de phase "ductile-fragile" du silicium qui se passe vers 650°C la rupture de cette hétérostructure qui a lieu vers 660°C!

Bien évidemment la rupture lors du procédé Smart Cut™ serait très intéressante à étudier. Mais c'est a priori la partie la plus dure à simuler et mériterait un sujet de recherche uniquement centré sur cette problématique. En effet, non seulement l'aspect dynamique des phénomènes devra être pris en compte mais l'influence réciproque du mûrissement de la zone implantée avec la contrainte au cours des traitements thermique modifie en permanence le système étudié.

C.2. Elaboration de substrats spécifiques

Bien évidemment il serait impossible d'établir une liste exhaustive des structures intéressantes à élaborer. Les hétérostructures présentent l'avantage de mettre en contact des matériaux différents. Le mariage des différentes propriétés de ces matériaux permet d'envisager des applications très diverses dans le domaine des MEMS, de l'optoélectronique, de la microélectronique... Le collage moléculaire est difficile à mettre en œuvre mais si certaines de ses caractéristiques sont indispensables aux applications visées (résistance à la température, vieillissement, herméticité, contrôle des épaisseurs entre les matériaux...) il peut apporter des solutions très innovantes.

Nous n'allons détailler qu'un exemple d'hétérostructures qui permet d'utiliser les simulations numériques développées dans ce chapitre. Dans le domaine de l'hétéroépitaxie, le collage moléculaire pourrait permettre de réaliser des substrats adaptés en paramètre de maille. Par exemple, une couche de SiGe avec une concentration à 20% en Ge est épitaxiée sur un substrat de silicium sans dépasser son épaisseur critique (15nm). Cette couche est donc en compression. On la colle alors à température ambiante sur un substrat en polymère (par exemple en polycarbonate) recouvert d'une couche d'oxyde de silicium afin de pouvoir utiliser les techniques standards de préparation de surface (polissage, retrait particulaire, chimie de surface...). Après l'élimination du substrat de silicium, cette couche est recollée sur un deuxième substrat de silicium, mais cette fois, à chaud. Le polymère ayant un coefficient de dilatation beaucoup plus important que celui de la couche de SiGe, lors de la montée en température, non seulement la couche de SiGe ne sera plus en compression mais elle sera en tension. Après le retrait du substrat de polymère, on se retrouve avec une couche de SiGe en tension sur la-

quelle on peut épitaxiée une nouvelle couche de SiGe ayant une concentration plus forte en germanium. En itérant ce procédé, on peut réussir à obtenir un substrat dont le paramètre de maille serait exactement celui du germanium. Il serait alors possible de réaliser une épitaxie épaisse, non contrainte, de Germanium, donc sans la formation de dislocations, avec un substrat par exemple de 300mm de diamètre, ce qui serait très intéressant puisqu'il n'existe pas de lingot de germanium de ce diamètre pour le moment.

Conclusion générale

Le but de ce mémoire était de présenter le collage moléculaire au travers de ses applications. Bien évidemment de nombreuses autres applications auraient pu être développées, mais celles de ce mémoire reflètent bien les qualités et les limites du collage moléculaire.

Dans le cas du collage d'homostucture, c'est en général l'évolution même du collage moléculaire qui peut être une source de défaillance. Les collages directs silicium-silicium en sont de bons exemples. Même si on utilise des couches d'oxyde épaisses pour éviter l'apparition des défauts de collage, si on colle des surfaces présentant, par exemple, des cavités pour la réalisation d'un MEMS, il faudra faire attention à la gestion de l'eau interfaciale surtout si les cavités doivent rester sous un vide important. Les techniques développées pour les collages directs peuvent alors s'appliquer ou tout au moins servir de base pour élaborer ce genre de structures.

Dans le cas du collage des hétérostructures, le maintien "atomique" du collage moléculaire est à la fois un atout (transfert de la contrainte d'une couche) et un handicap (pas de relaxation des contraintes induites lors des traitements thermiques). En général, pour de nombreuses applications, il n'y aura pas de couches continues, infinies et isotropes, mais la compréhension du développement des contraintes, des effets de bords, et la validation des modèles numériques sur ces cas simples permettent de bien appréhender les éventuels problèmes et d'essayer d'y apporter une solution.

Dans ce mémoire, les mécanismes physiques du collage moléculaires n'ont pas été présentés. Leur compréhension permet d'expliquer les propriétés, les défaillances, et l'évolution du collage moléculaire notamment pour les applications détaillées dans ce manuscrit. Mais, historiquement, c'est grâce à la réalisation des structures comme celles de ce mémoire que la compréhension des mécanismes s'est développée et affinée. En effet, c'est par les effets attendus ou inattendus que l'on rencontre lors de l'élaboration d'une structure spécifique que les modèles théoriques sont validés ou invalidés. Ce mémoire a d'ailleurs soulevé de nombreux points qu'il serait intéressant d'étudier, aussi bien pour l'application visée que pour poursuivre notre compréhension physique du collage moléculaire comme son comportement, par exemple, lors de collage sous vide ou en température.

Un autre chantier important serait l'étude du collage moléculaire avec des surfaces très différentes de celles que l'on rencontre couramment dans la microélectronique (Si, SiO₂, Si₃N₄, Ge...). Là encore l'ensemble des techniques de caractérisation mises au point et validées pour les collages actuels pourront être utilisées et leurs résultats plus rapidement interprétés. Il se-

rait notamment très intéressant de regarder les collages directs de surfaces métalliques ou d'autres nouveaux matériaux comme le graphen ou la graphane, par exemple, pour qui le report sur une surface spécifique serait très intéressant.

Références du manuscrit

- [ABE 1990] T. Abe, T. Takei, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato, *Jap. J. Appl. Phys.* 29-12 (1990) p.L2311
- [ALE 1985] V.P. Alekin, Yu.M. Litvinov, N.F. Moiseenko, M.T. Sorokina, and Yu.I. Borzakov, *Phys. Chem. of Mat. Treatment* 19(3), p.240 (1985)
- [AMI 2003] P. Amirfeiz, A. Sanz-Velasco and S. Bengtsson, *ECS Transaction, VII Wafer Bonding Conference*, p.267 (2003).
- [AND 2007] F. Andrieu, O. Weber, T. Ernst, O. Faynot, S. Deleonibus, *Microelec. Eng.* 84, p. 2047-53, 2007
- [ANG 1601] B. Anglicus, *De proprietatibus rerum*, livre 16, chap 4, p. 718 (1601).
- [BAG 1998] J. Bagdahn, M. Petzold, M. Reiche, and K. Gutjahr, *ECS Transaction , IV Wafer Bonding Conference Vol. PV97-36* p. 291 (1998).
- [BAV 2007] A. Bavard, " Nanostructuration de surface de plaques de silicium (001) par révélation d'un réseau de dislocations enterrées pour l'auto-organisation à longue distance de nanostructures ", Thèse de l'université de Joseph Fourier, Grenoble I (2007).
- [BED 2004] S. W. Bedell, D. K. Sadana, K. Fogel, H. Chen, A. Domenicucci, *Electrochem. And Solid-State Lett.* 7, G105 (2004).
- [BEN 1994] M. Benamara, A. Rocher, L. Laanab, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarabayrouse, L. Lescouzères, and A. Peyre-Lavigne, *Comptes-Rendus-de-l'Academie-des-Sciences Serie-II* 318-11 (1994) p.1459
- [BEN 1996] M. Benamara, Thèse université Paul Sabatier Toulouse (1996)
- [BEN 1996b] M. Benamara, A. Rocher, P. Sopéna, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarabayrouse, L. Lescouzère, A. P. Lavigne, *Mat. Sci. Eng. B42* (1996) p.164
- [BEN 2006] R. Beneyton, C. Morales, F. Rieutord, N. Rochat, T. Nguyen, H. Moriceau, *EuroSOI 2006* (2006)
- [BIE 1995] U. K. P. Biermann, A. A. Von Gorkum et J. A. Pals, *Philips J. Res.*, 49, p. 1 (1995).
- [BON 1992] R. Bonnet et J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A*, 66(5) :849 (1992).
- [BOU 1999] A. Bourret, *Surf. Sci.* 432-(1-2), p. 37 (1999)
- [Brevet 2003] Brevet N° WO2005/043615-A1, 28/10/2003, Nguyet-Phuong Nguyen, Ian Cayrefourcq, Christelle Lagahe-Blanchard, Konstantin Bourdelle, Aurélie Tauzin, Franck Fournel.
- [BRU 1995] M. Bruel, *Electron. Lett.* 31-14 (1995) p.1201
- [BRU 1995] M. Bruel, *Electron. Lett.*, 31, p. 1201, (1995).
- [BRU 1997] M. Bruel, B. Aspar, C. Maleville, H. Moriceau, *ECS Transaction, IV Wafer Bonding Conference Bonding Conference* p. 13 (1997).
- [CAM 1984] J. Camargo Da Costa, thèse INPG, (1984).
- [DAI 1999] J.Daillant, and A.Gibaut, "X-Ray and neutron reflectivity : principles and applications", Berlin ,Heidelberg : Springer (1999).
- [DAS 1984] W. C. Dash, *J. App. Phys.*, 27, 1193 (1956).
- [DES 1725] J. T. Desaguliers, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 33, p. 345 (1725).
- [EIS 1990] Eischen-JW ; Chung-C ; Kim-JH, *Transactions of the ASME. J. of Electronic Packaging*, 112 (1), p.16 (1990)
- [EIS 1991] E. Eisele, *Transactions-of-the-ASME-Journal-of-Electronic-Packaging.*, 113(2),p.164-72 (1991)
- [EYM 2003] J. Eymery, *Habilitation à dirigée les recherche, UJF Grenoble I* (2003)
- [FEN 1983] Zhe-Chuan Feng and Hong-du Liu J; *Appl. Phys.* 54(1), p.83 (1983).
- [FIN 1997] M. Finot, I. A. Blech, S. Suresh, and H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.* 81 (8), (1997)
- [FOU 2001] F. Fournel, "Réalisation par adhesion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures", Thèse de l'université Joseph Fourier, Grenoble I (2001).
- [FOU 2002] Fournel, H. Moriceau, B. Aspar, K. Rousseau, J. Eymery, J. L. Rouvière, and N. Magnéa., *Appl. Phys. Lett.* 80, 793 (2002).
- [FOU 2008] F. Fournel, H. Moriceau, C. Ventosa, L. Libralesso, Y. Le Tiec, T. Signamarcheix, F. Rieutord, *ECS Transaction* 16(8), *X Wafer Bonding Conference*, p.475 (2008)
- [FRA 1950] F. C. Frank, *Carnegie Institute of Tech. and Office of Naval Research* (1950) p.150
- [FRE 2000] L.B Freund, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000) 1159-1174
- [GAO 1999] H. Gao, C. S. Ozkan, W. D. Nix, J. A. Zimmerman, and L. B. Freund, *Phil. Mag. A*, 79 (2), p.349 (1999)
- [GIL 1960] J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* 31, p.2208 (1960)

- [GIL 1964] P. P. Gillis and J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* 35 (1964), p.647
- [GOS 1995] U. Gösele, H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirchner, D. Conrad, and K. Scheerschmidt, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3614 (1995)
- [GOS 1999] U. Gösele and Q. Y. Tong, *The Electrochem. Society series*, ed. Wiley Inter-Science (1999)
- [GOS 1999-2] U. Gösele, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(4), 1145 (1999)
- [GUP 1988] P. Gupta, V. Colvin, and S. George, *Phys. Rev. B* 37(14), p 8234 (1988)
- [HAR 1999] J.M. Hartmann, B. Gallas, J. Zhang, J.J. Harris, B.A. Joyce, *Journal of applied physics* 86 (2), pp. 845-849 (1999).
- [HES 1969] M. S. Hess, *J. Composite Mat.*, 3, p.262 (1969)
- [HES2 1969] M. S. Hess, *J. Composite Mat.*, 3, p.630 (1969)
- [HIM 2004] C. Himcinschi, M. Friedrich, K. Hiller, T. Gessner, *Semicond. Sci. Technol.* 19, 579 (2004)
- [HUL 1968] D. Hull, "Introduction to Dislocations", Pergamon Press (1965 reprinted in 1968)
- [IZU 1978] K. Izumi, M. Doken et H. Ariyoshi, *Electron. Lett.*, 14, p. 593 (1978).
- [KAN 1973] M.F. Kanninen, *Int. J. Fracture* 9, 83-92 (1973)
- [LAG 2000] C. Lagahe, thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble (2000)
- [LAM 2008] Y Lamrani, J.C. Barbe, M. Kostrzewa, Brevet N° 08 54946, 21/07/2008
- [LAS 1985] J.B. Lasky, S.R. Stiffler, F.R. White, J.R. Abernathy, *IEDM Transaction* 31, p. 684 (1985)
- [LAS 1986] J. B. Lasky, *Appl. Phys. Lett.*, 48, p. 78 (1986).
- [LER 2003] F. Leroy, "Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrées", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2003).
- [LIN 1999] D. S. Lin, and R. P. Chen, *Phys. Rev. B* 60(12), R8461 (1999).
- [MAC 1996] S. Mack, H. Baumann, U. Gösele, *Sens. and Actu. A* 56, 273 (1996)
- [MAL 1997] C. Maleville, thèse INPG, (1997).
- [MAR 1991] J. Marra, and J.A.M. Huethorst, *Langmuir* 7, p. 2748 (1991)
- [MAS 1988] P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. Mckitterick, *J. Appl. Phys.* 64 (1988), p.4943.
- [MAY 1978] D. Mayerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, p. 1993 (1978)
- [MEZ 2006] A. Mézin, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5259 – 5267
- [MOR 2005] H. Moriceau, F. Rieutord, C. Morales, S. Sartori, and A. M. Charvet, *ECS Transaction, VIII Wafer Bonding Conference*, p.34 (2005)
- [MOU 1994] L. Mouche, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille II (1994).
- [NIK 1971] S. P. Nikanorov, A. Burenkov, A. V. Stepanov, *Sov. Phys. Solid State* 13 (10), p.2516 (1971)
- [NIW 1999] M. Niwano, M. Terashi, J. Kuge, *Surface Science* 420, p.6-16 (1999)
- [OKA 1984] Okada, Y. and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* 56, 2 (1984) 314-320.
- [OLB 2006] B. Olbrechts, B. Lejeune, Y. Bertholet, T. Pardoën, and J.P. Raskin, *ECS Transaction* 3 (6) IX Wafer Bonding Conference p.279 (2006)
- [OPI 2003] A. Opitz, S.I.-U. Ahmed, J.A. Schaefer, and M. Scherge, *Wear* 254 (2003) 924-929
- [OPI 2007] A. Opitz, M. Scherge, S.I.U. Ahmed, and J.A. Schaefer, *J. Appl. Phys.* 101, p. 064310 (2007)
- [PER 2004] P. Perreau, "Réalisation, par adhésion moléculaire et gravure préférentielle, de substrats nanostructurés", Thèse CNAM de Grenoble (2004).
- [POU 1996] T. Poumeyrol, thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble (1996)
- [PRI 2006] L. Priester, "Les joints de grains - De la théorie à l'ingénierie, EDP Science (2006)
- [RAY 1936] Lord Rayleigh, *Proc. Phys. Soc., A* 156, p. 326 (1936).
- [RAY 1999] O. Rayssac, Thèse de l'université INPG Grenoble (1999)
- [REIN 2008] K.A. Reinhardt, and W. Kern, *Handbook of silicon wafer cleaning technology* 2nd Ed. William Andrew (2008)
- [RIE 2001] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, and B. Aspar, *Phys. Rev. B, Condensed Matter and Materials Physics* 63(12), 125408 (2001)
- [RIE 2006] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A.M. Charvet, H. Moriceau, *ECS Transaction* 3 (6) IX Wafer Bonding Conference, 205 (2006).
- [RIEU 2005] F. Rieutord, B. Bataillou and H. Moriceau, *Phys. Rev. Lett.* 94, 236101 (2005)
- [ROB 1959] H. Robbins, B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 505 (1959).
- [ROB 1960] H. Robbins, B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 108 (1960).
- [ROU 2002] K. Rousseau, "Etude géométrique, structurale et chimique par Microscopie Electronique en Transmission de joints de grains de surface dans Si", Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2002).
- [SAM 1998] T. Sameshima, K. Sakamoto, and M. Satoh, *Thin Solid Films* 335n p. 138-141 (1998)
- [SCH 1961] B. Schwartz, H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 365 (1961).
- [SCH 1976] B. Schwartz, H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1903 (1976).
- [SCH 1976] D. G. Schimmel, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 734 (1976).
- [SEC 1972] F. Secco d'Aragona, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 948 (1972).
- [SHI 1986] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, et K. Tanzawa, *J. Appl. Phys.*, 60, p. 2987 (1986).

- [SIR 1961] E. Sirtl, A. Adler, Z. Mettald., 52, 529 (1961).
- [SRA 1967] J.E. Srawley, and B. Gross, *Mater. Res. Stand.* 7, 155–162 (1967)
- [SUH 1986] E. Suhir, *Journal of Applied physics*, 53, p.657 (1986)
- [SUH 1989] E.Suhir, *Journal of Applied physics* 56, p.595 (1989)
- [SUN 2002] T. Suni, K. Henttinen, I. Suni, and J. Mäkinen, *J. of the Electrochem. Soc.* 149(6), G348 (2002)
- [TAK 1998] H. Takagi, R. Meada, T. R. Chung, and T. Suga, *Sens. Actu. A* 92, 214 (1998)
- [TAR 2003] F. Tardif, A. Chabli, A. Danel, N. Rochat, and M. Veillerot, *J. Electrochem. Soc.* 150(6) G333 (2003)
- [TER 1998] M. Terashi, J. Kuge, M. Shinohara, D. Shoji, M. Niwano, *Appl. Surf. Sci.* 130–132, p. 260 (1998).
- [TIM 1925] S. Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am.* 11 (1925) p.233
- [TON 2003] Q. Y. Tong, Q. Gan, G. Hudson, G. Fountain, P. Enquist, R. Scholz and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 83(23), 4767 (2003).
- [TUR 2002] K. T. Turner and S. M. Spearing; *J. Appl. Phys.* 92 (12), p.7658-7666 (2002)
- [TUR 2004] K. T. Turner, *Thèse de Doctorat de l'Université Technologique du Massachussets (Massachussets Institute of Technology, MIT)* (2004)
- [TUR 2008] K. T. Turner, and S. Mark Spearing, *J. Appl. Phys.* 103, p. 013514 (2008)
- [VAL 2005] O. Vallin, K. Jonsson, and U. Lindberg, *Mat. Sci. and Eng. R* 50, p.109–165 (2005)
- [VEL 2003] A. Sanz-Velasco, P. Amirfeiz, S. Bengtsson, and C. Colinge, *J. Of the Electrochem. Soc.* 150(2), G155 (2003)
- [VEN 2007] C. Ventosa, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Morales, F. Fournel, H. Moriceau, *Proceeding of Halle conference on wafer bonding* (2007)
- [WAL 2001] European Commission, Project, No.: IST-2001-34646, WALORI - Wafer Level Optic solution foR compact CMOS Imager
- [WAN 2008] C. Wang, E. Higurashi, and T. Suga, *Jap. J. Appl. Phys.* 47(4), 2526 (2008)
- [WAT 1966] M. Watanabe, and A. Tooi, *Japan J. Appl. Phys.* 5, p. 737 (1966).
- [WEL 1996] M. K. Weldon, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christman, E. E. Chaban et L. C. Feldman, *J. Vac. Sci. Technol., B* 14, p. 3095, (1996).
- [WIL 1989] J.G. Williams, *Compos. Sci. Technol.* 35, 367–376 (1989)
- [WIN 2001] R. A. Wind, M. J. Murtagh, A. Hines, S. L. Sass, *Appl. Phys. Lett.* 78-15 (2001) p.2205
- [WOR 1965] J. J. Wortman and R. A. Evans, *J. Appl. Phys.* 36(1), p.153 (1965)
- [XIE 1997] Y. H. Xie, S. B. Samavedam, M. Bulsara, T. A. Langdo, and E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* 71-24 (1997) p.3567
- [YAN 1984] K. H. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1140 (1984)
- [YAN 2006] M. Yang, V. W. C. Chan, K. K. Chan, L. Shi, D. M. Fried, J. H. Stathis, A. I. Chou, E. Gusev, J. A. Ott, L. E. Burns, M. V. Fischetti, and M. Jeong, *IEEE Trans Electr. Devices*, 53(5), (2006).
- [YIN 2006] H. Yin, C.Y. Sung, H. Ng, K. L. Saenger, V. Chan, S. Crowder, R. Zhang, J. Li, J.A. Ott, G. Pfeiffer, R. Bendernagel, S.B. Ko, Z. Ren, X. Chen, G. Wang, J. Liu, K. Cheng, A. Mesfin, R. Kelly, V. Ku, Z.J. Luo, N. Rovedo, K. Fogel, D.K. Sadana, M. Khare, and G. Shahidi, *Electron Devices Meeting, IEDM '06. International 11-13, P.1* (2006)
- [YON 1994] T. Yonehara, K. Sakaguchi, and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 64 p. 2108 (1994)
- [YON 1997] T.Yonehara, *J.Inst.Electronics, information and communication engineers*, 80-7 (1997) p.758
- [YON 1999] Yong-Pil Han, *Thèse de Doctorat de l'Université Technologique du Massachussets (Massachussets Institute of Technology, MIT)*, (1999).
- [YOU 1805] T. Young, *Phil. Trans.* 95, p.69 (1805).
- [YOU 1805] T. Young, *Phil. Trans.*, 95, p. 69, 1805.

Mes Publications

- P1. "Hydrophilic low temperature direct wafer bonding", C. Ventosa, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Morales, F. Fournel, H. Moriceau, *J. Appl. Phys.* 2008
- P2. "Alternate dissociation of the screw dislocations in a (001) buried small-angle twist boundary in silicon", R. Bonnet, M. Loubradou, S. Youssef, J.-L. Rouvière and F. Fournel, *Phil. Mag. TPHM-08-May-0203.R4*
- P3. "Low Temperature Wafer Bonding", F. Fournel, H. Moriceau, C. Ventosa, L. Libralesso, Y. Le Tiec, T. Signamarcheix, F. Rieutord, *ECS 2008 Symposium Wafer Bonding*
- P4. "Direct Wafer bonding for Nanostructure preparations", Moriceau-H; Rieutord-F; Morales-C; Charvet-AM; Rayssac-O; Bataillou-B; Fournel-F; Eymery-J; Pascale-A; Gentile-P; Bavard-A; Meziere-J; Maleville-C; Aspar-B., *Diffusion-and-Defect-Data-Part-B-Solid-State-Phenomena.* (2007); 121-123: 29-32.
- P5. "Controlled Ge quantum dots positioning with nano-patterned Si(001) substrates", A. Bavard, J. Eymery, A. Pascale, and F. Fournel, *phys. stat. sol. (b)*, 243, No. 15, 3963–3967 (2006)
- P6. "Preparation of a nanopatterned surface of bonded silicon wafers using electrochemical thinning and chemical etching: A scanning tunnel microscopy investigation", Buttard-D; Krieg-C; Pascale-A; Gentile-P; Fournel-F, *Surface-Science.* 15 Nov. 2006; 600(22): 4931-6
- P7. "Nanometric thinning of bonded silicon wafers using sacrificial anodic oxidation and investigated by X-ray reflectivity", Buttard-D; Krieg-C; Fournel-F, *Surface-Science.* 15 Nov. 2006; 600(22): 4923-30
- P8. "Ge quantum dots growth on nanopatterned Si(001) surface: Morphology and stress relaxation study", Pascale-A; Gentile-P; Eymery-J; Meziere-J; Bavard-A; Schulli-TU; Fournel-F, *Surface-Science.* 15 Aug. 2006; 600(16): 3187-93
- P9. "Ordered growth of germanium dots induced by the strain field of tilt dislocations in molecular bonded silicon (001) thin films", Barski-A; Poydenot-V; Dujardin-R; Rouviere-JL; Meziere-J; Fournel-F, *Surface-Science.* 1 June 2006; 600(11): L135-8
- P10. "Performance and physics of sub-50nm strained Si on Si/sub 1-x/Ge/sub x/-on-insulator (SGOI) nMOS-FETs", Andrieu-F; Ernst-T; Faynot-O; Rozeau-O; Bogumilowicz-Y; Hartmann-J-M; Brevard-L; Toffoli-A; Lafond-D; Ghyselen-B; Fournel-F; Ghibaudo-G; Deleonibus-S, *Solid-State-Electronics.* April 2006; 50(4): 566-72
- P11. "In-depth study of strained SGOI nMOSFETs down to 30nm gate length", Andrieu-F; Ernst-T; Faynot-O; Rozeau-O; Bogumilowicz-Y; Hartmann-J-M; Brevard-L; Toffoli-A; Lafond-D; Dansas-H; Ghyselen-B; Fournel-F; Ghibaudo-G; Deleonibus-S, *Proceedings-of-ESSDERC-2005.-31st-European-Solid-State-Device-Research-Conference-IEEE-Cat.-No.-05EX1087.* 2005: 297-300
- P12. "Co-integrated dual strained channels on fully depleted sSDOI CMOSFETs with HfO/sub 2//TiN gate stack down to 15nm gate length", Andrieu-F; Ernst-T; Faynot-O; Bogumilowicz-Y; Hartmann-J-M; Eymery-J; Lafond-D; Levallant-Y-M; Dupre-C; Powers-R; Fournel-F; Fenouillet-Beranger-C; Vandooren-A; Ghyselen-B; Mazure-C; Kernevez-N; Ghibaudo-G; Deleonibus-S, *2005-IEEE-International-SOI-Conference-QSIC-2005-IEEE-Cat.-No.-05CH37694.* 2005: 223-5
- P13. "Tests by TEM contrast simulations of the elastic field of a buried (001) low angle twist boundary in silicon", Boussaid-A; Fournel-F; Bonnet-R, *Physica-Status-Solidi-B.* Dec. 2005; 242(15): 3091-8
- P14. "Highly ordered germanium nanostructures grown by molecular beam epitaxy on twist-bonded silicon (001) substrates", V. Poydenot, R. Dujardin, F. Fournel, J. L. Rouvière, A. Barski, *Journal of crystal growth* 278 (2005) 83-87.
- P15. "Optical properties of ultra thin single Si/SiO/sub 2/ quantum wells", Pauc-N; Calvo-V; Eymery-J; Fournel-F; Magnea-N, *2005-2nd-IEEE-International-Conference-on-Group-IV-Photonics-IEEE-Cat.-No.-05EX1053.* 2005: 84-6
- P16. "Electronic and optical properties of Si/SiO/sub 2/ nanostructures. II. Electron-hole recombination at the Si/SiO/sub 2/ quantum-well-quantum-dot transition", Pauc-N; Calvo-V; Eymery-J; Fournel-F; Magnea-N, *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics.* 15 Nov. 2005; 72(20): 205325-1-8
- P17. "Electronic and optical properties of Si/SiO/sub 2/ nanostructures. I. Electron-hole collective processes in single Si/SiO/sub 2/ quantum wells", Pauc-N; Calvo-V; Eymery-J; Fournel-F; Magnea-N, *Physical-Review-B-Condensed-Matter-and-Materials-Physics.* 15 Nov. 2005; 72(20): 205324-1-13
- P18. "Ultra-thin strained SOI substrate analysis by pseudo-MOS measurements", Gallon-C; Fenouillet-Beranger-C; Bresson-N; Cristoloveanu-S; Allibert-F; Bord-S; Aulnette-C; Latu-

- Romain-E; Hartmann-JM; Ernst-T; Andrieu-F; Campidelli-Y; Ghyselen-B; Cayrefourcq-I; Fournel-F; Kernevez-N; Skotnicki-T, *Microelectronic-Engineering*. 17 June 2005; 80: 241-4
- P19. "Germanium growth on nanopatterned surface studied by STM", P. gentile, J. Eymery, F. Leroy, F. Fournel, J. Mezière, P. Perreau, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005), e1609-e1613.
- P20. "(001) silicon surfacial grain boundaries obtained by direct wafer bonding process: accurate control of the structure before bonding", K. Rousseau, J. Eymery, F. Fournel, J.-P. Morniroli, J.-L. Rouviere, *Philosophical Magazine*, Vol. 85, 21 (2005), 2415-2448
- P21. "Photoluminescence of nanometric single silicon quantum wells", N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, N. Magnea, *Optical Materials* 27 (2005) 1000-1003
- P22. "Electron hole liquid in silicon single quantum wells", N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, N. Magnea, *Optical Materials* 27 (2005) 995-999
- P23. "Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut™ technology", Tauzin-A; Akatsu-T; Rabarot-M; Dechamp-J; Zussy-M; Moriceau-H; Michaud-JF; Charvet-AM; Di-Cioccio-L; Fournel-F; Garrione-J; Faure-B; Letertre-F; Kernevez-N, *Electronics-Letters*. 26 May 2005; 41(11): 668-70
- P24. "Zig zag lines in a (001)Si low angle twist boundary", A. Boussaid, M. Fnaiech, F. Fournel et R. Bonnet, *Philosophical Magazine*, Vol. 85, 11 (2005), 1111-1122
- P25. "Detailed geometrical characterisation of a surfacial Si (100) grain boundary", Rousseau-K; Morniroli-JP; Rouviere-JL; Fournel-F; Eymery-J; Moriceau-H, *Microscopy-of-Semiconducting-Materials-Conference-Inst.-of-Phys.-Conference-Series-No.180*. 2004: 425-8
- P26. "Strained silicon on insulator wafers made by the Smart Cut™ technology", Ghyselen-B; Bogumilowicz-Y; Aulnette-C; Abbadie-A; Osternaud-B; Besson-P; Daval-N; Andrieu-F; Cayrefourcq-I; Moriceau-H; Ernst-T; Tiberj-A; Rayssac-O; Blondeau-B; Mazure-C; Lagahe-Blanchard-C; Pocas-S; Cartier-A-M; Hartmann-J-M; Leduc-P; Di-Nardo-C; Lugand-J-F; Fournel-F; Semeria-M-N; Kernevez-N; Campidelli-Y; Kermarrec-O; Morand-Y; Rivoire-M; Bensahel-D; Paillard-V; Vincent-L; Claverie-A; Boucaud-P, *High-Mobility-Group-IV-Materials-and-Devices-Materials-Research-Society-Symposium-Proceedings-Vol.809*. 2004: 83-8
- P27. "Ordered growth of germanium hut islands on Si (001) molecular bonded substrates", Poydenot-V; Dujardin-R; Rouviere-JL; Barski-A; Fournel-F, *Applied-Physics-Letters*. 6 Dec. 2004; 85(23): 5700-2
- P28. "Engineering strained silicon on insulator wafers with the Smart Cut™ technology", B. Ghyselen a,*, J.-M. Hartmann b, T. Ernst b, C. Aulnette a, B. Osternaud a, Y. Bogumilowicz b,c, A. Abbadie b, P. Besson c, O. Rayssac a, A. Tiberj a, N. Daval a, I. Cayrefourcq a, F. Fournel b, H. Moriceau b, C. Di Nardo b, F. Andrieu b, V. Paillard d, M. Cabi e, L. Vincent c, E. Snoeck e, F. Cristiano e,g, A. Rocher e, A. Ponchet e, A. Claverie e, P. Boucaud f, M.-N. Semeria b, D. Bensahel c, N. Kernevez b, C. Mazure a, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 1285-1296
- P29. "Two-Dimensional Electron-Hole Liquid in Single Si Quantum Wells with Large Electronic and Dielectric Confinement", N. Pauc, I, *V. Calvo, I, † J. Eymery, I F. Fournel, 2 and N. Magnea I, *Physical Review Letters* 92 (23) (2004) 236802-1-4
- P30. "Silicon single crystal on quartz: fabrication and benefits", Brunier-F; Rayssac-O; Cayrefourcq-I; Oka-H; Sato-T; Fournel-F; Lagahe-C, 2003-IEEE-International-SOI-Conference.-Proceedings-Cat.-No.03CH37443. 2003: 59-60
- P31. "New layer transfers obtained by the SmartCut process", Moriceau-H; Fournel-F; Aspar-B; Bataillou-B; Beaumont-A; Morales-C; Cartier-AM; Pocas-S; Lagahe-C; Jalaguier-E; Soubie-A; Biasse-B; Soubie-N; Sartori-S; Michaud-JF; Letertre-F; Rayssac-O; Cayrefourcq-I; Richtarch-C; Daval-N; Aulnette-C; Akatsu-T; Osternaud-B; Ghyselen-B; Mazure-C, *Journal-of-Electronic-Materials*. Aug. 2003; 32(8): 829-35
- P32. "Strain characterization of strained silicon on insulator wafers", V. Paillard, B. Ghyselen, C. Aulnette, B. Osternaud, N. Daval, F. Fournel, H. Moriceau, T. Ernst, J.M. Hartmann, C. Lagahe-Blanchard, S. Pocas, P. Leduc, L. Vincent, F. Cristiano, Y. Campidelli, O. Kermarrec, P. Besson, Y. Morand, *Microelectronic Engineering* 72 (2004) 367-373
- P33. "Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays", F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, and F. Fournel, *Surface Science* 545 (2003) 211-219
- P34. "GIXRD of nanoscale strain patterning wafer bonding", J. Eymery, F. Leroy, and F. Fournel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 200 (2003) 73-78
- P35. "Buried hydrophobic silicon bonding studied by high-energy x-ray reflectivity.", D. Buttard, F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, B. Bataillou, (Soumis à XTOP 2002), *J of Phys D : Appl. Phys.* 36 (2003) A205-A208
- P36. "Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering investigation of Si surface patterned with buried dislocation networks", F. Leroy, J. Eymery, D. Buttard, G. Renaud, R. Lazzari, F. Fournel, *Appl. Phys. Let.*, vol. 82(16), 2003, p. 2598

- P37. "Ultra High Precision Of The Tilt/Twist Misorientation Angles In Silicon/Silicon Direct Wafer Bonding.", F. Fournel, H. Moriceau, B. Aspar, N. Magnea, J. Eymery, F. Leroy, K. Rousseau, J.L. Rouvière., ECS 2003 Symposium M1 Wafer Bonding.
- P38. "Des surfaces lisses de Si aux surfaces nanostructurées", P. Gentile, F. Leroy, J. Eymery, J.M. Hartmann, P. Mur, F. Fournel, P. Besson, Conférence de microscopie à sonde locale (2003)
- P39. "Stability of interfacial dislocations in (001) silicon surfacial grain boundaries.", K. Rousseau, J.L. Rouvière, F. Fournel, H. Moriceau, Appl. Phys. Let., vol. 80(22), 2002, p. 4121
- P40. "Stability of twist interfacial dislocations in (001) silicon bonded films", Rousseau-K; Rouviere-JL; Fournel-F; Magnea-N; Moriceau-H, Microscopy-of-Semiconducting-Materials-2001.-Proceedings-of-the-Royal-Microscopical-Society-Conference. 2001: 383-6
- P41. "Analyse du contraste d'un sous-joint de torsion (0 0 1) dans le silicium en MET à deux ondes", R. Bonnet, K. Rousseau, F. Fournel, Comptes Rendus Physique, Jan 2002, 3, 657-663
- P42. "Dislocation strain field in ultra-thin bonded Silicon wafers studied by grazing incidence X-ray diffraction.", J. Eymery, D. Buttard, F. Fournel, H. Moriceau, G. T. Baumbach, D. Lübbert, Physical Review B, Vol. 65, April 2002, 165337
- P43. "Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices", T. Baron, F. Mazen, C. Busseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M.N. Semeria, H. Moriceau, B. Aspar, P. Gentile Micro-electronic Engineering 61-62 (1) (2002) pp. 511-515
- P44. "Toward two-dimensional self-organization of nanostructures using wafer bonding and nanopatterned silicon surfaces", D. Buttard, J. Eymery, F. Fournel, P. Gentile, F. Leroy, N. Magnea, H. Moriceau, G. Renaud, F. Rieutord, K. Rousseau, J. L. Rouvière, IEEE-Journal-of-Quantum-Electronics. vol.38, no.8; Aug. 2002; p.995-1005.
- P45. "Ordering of Ge quantum dots with buried Si dislocation networks", F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile, F. Fournel, Applied-Physics-Letters. vol.80, no.17; 29 April 2002; p.3078-80.
- P46. "Accurate control of the disorientation angles in direct wafer bonding.", F. Fournel, K. Rousseau, H. Moriceau, J. Eymery, J.L. Rouvière, N. Magnea, B. Aspar, Applied-Physics-Letters. vol.80, no.5; 4 Feb. 2002; p.793-5.
- P47. "Confinement induced enhancement of the emission in Er-implanted Si/SiO₂/sub 2/ quantum wells fabricated on SOI substrates", D. Sotta, V. Calvo, H.T. Ulmer, N. Magnea, E. Hadji, F. Fournel, J.L. Rouvière, D. Jalabert, H. Moriceau, B. Aspar, Materials-Science-&Engineering-B-(Solid-State-Materials-for-Advanced-Technology). B81 (1-3) (2001) p.43
- P48. "Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers: a transmission electron microscopy study", K. Rousseau, J.L. Rouvière, F. Fournel, H. Moriceau, Mat. Sci. Semicon. Processing. 4-(1-3) (2001) p.101
- P49. "X-ray reflectivity of silicon on insulator wafers", J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Buttard, H. Moriceau, Mat. Sci. Semicon. Processing. 4-(1-3) (2001) p.31
- P50. "High-energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding", F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, Phys. Rev. B 63-12 (2001) p.125408
- P51. "Dislocation network strain field induced by Si wafer bonding.", J. Eymery, F. Fournel, K. Rousseau, D. Buttard, F. Leroy, F. Rieutord et J. L. Rouvière, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 673 (2001) P6.9.
- P52. "Investigation of buried interfaces using high-energy X-ray reflectivity.", F. Rieutord, J. Eymery, O. Plantevin, B. Bataillou, D. Buttard, et F. Fournel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 678 (2001) EE9.9.
- P53. "Overview on some recent advances in wafer bonding technologies", H. Moriceau, F. Fournel, O. Raysac, A. Soubie, B. Bataillou, B. Aspar, K. Rousseau, N. Magnea, C. Maleville, T. Barge, papier invité à ECS Wafer Bonding 2001, Semiconductor wafer bonding : science, technology and applications VI, Electrochemical Society Proceedings, PV 2001-27, pp1-16 (2001)
- P54. "Nanometric patterning with ultrathin twist bonded silicon wafers", F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnea, J. Eymery, D. Buttard, J.L. Rouvière, K. Rousseau, B. Aspar, Thin Sol. Film 380-(1-2) (2000) p.10
- P55. "Huge differences between low- and high-angle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers", J.L. Rouvière, K. Rousseau, F. Fournel, H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 77-8 (2000) p.1135
- P56. "Grazing incidence X-ray studies of twist-bonded Si/Si and Si/SiO₂ interfaces", D. Buttard, J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Lübbert, T. Baumbach, H. Moriceau, Physica B 283-(1-3) (2000) p.103
- P57. "Ultra thin silicon films directly bonded onto silicon wafers", F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnea, J. Eymery, J.L. Rouvière, K. Rousseau, B. Aspar, Mat. Sci. Engin. B B73-(1-3) (2000) p.42
- P58. "X-ray reflectivity of ultrathin twist-bonded silicon wafers", J. Eymery, F. Fournel, F. Rieutord, D. Buttard, B. Aspar, B. Aspar, H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 75-22 (1999) p.3509
- P59. "Magnetization reversal in (CoNi/Pt)/sub 6/ dots connected to a large area through submicron wide channels", F. Fournel, Y. Chen, F. Carcenac, N. Essaidi, H. Launois, V. Kottler, C. Chappert, IEEE-Transactions-on-Magnetics. 34(4) (1998) p.1027

Mes Brevets

- B1. "Procédé de réalisation d'une structure empilée", 28 décembre 2000, FR2819099 / WO02054466.
- B2. "Procédé de repérage d'une direction cristalline d'un matériau cristallin", 28 décembre 2000, FR 2814278
- B3. "Procédé permettant de révéler des défauts ou des contraintes dans une structure", 6 octobre 2000, FR2815121 / WO0229876
- B4. "Procédé d'auto-organisation de microstructures ou de nanostructures et dispositif a microstructures ou a nanostructures", 6 octobre 2000, FR2815026 / US6724017B2 / WO0229131
- B5. "Structure composite à orientation cristalline uniforme et procédé de contrôle de l'orientation cristalline d'une telle structure", 22 Juin 2001, FR2826378 / WO03005443
- B6. "Procédé de transfert d'éléments de substrat à substrat", 25/03/2002, FR2837620-A1
- B7. "Procédé de réalisation de substrats mixtes et structure ainsi obtenue", 24/12/02, FR2850487
- B8. "Procédé de réalisation d'une structure contrainte destinée à être séparée", 09/12/2002, FR2848336-A1
- B9. "Procédé de réalisation d'une structure complexe par assemblage de structures contraintes", 09/12/2002, FR2848337-A1
- B10. "Procédé de traitement d'une tranche multicouche présentant un différentiel de caractéristiques thermiques", 10/12/2003, FR2863771-A1
- B11. "Procédé de séparation de plaques collées entre elles pour constituer une structure empilée", 30/09/2003, FR2860178-A1
- B12. "Dispositif et procédé d'observation d'une interface de collage", 23/12/2003, FR 2864339-A1
- B13. "Procédé et dispositif d'inspection de défauts dans un film mince", 23/12/2003, FR 2864338-A1
- B14. "Réseau de particules et procédé de réalisation d'un tel réseau", 09/11/2004, FR 2877662
- B15. "Procédé d'élaboration de structure empilées mixtes, à zones isolantes et/ou zones de conduction électrique verticale localisées", 06/10/2004, FR 2876220
- B16. "Procédé de transfert autoentretenu d'une couche fine par impulsion après implantation ou co-implantation", 28/10/2003, FR 2861497 - WO2005/043615-A1
- B17. "A method of manufacturing a wafer", 26/05/2003, EP1482548-A1
- B18. "Procédé de nanostructuration de la surface d'un substrat", FR 2903810
- B19. "Procédé de réalisation simplifiée d'une structure epitaxiée", FR 2895419
- B20. "Procédé d'élaboration de nanostructures ordonnées", FR 2895391
- B21. "Procédé d'élaboration d'un support pour la croissance de nanostructures allongées localisées", FR 2896493
- B22. "Procédé d'assemblage de substrats avec traitements thermiques à basses températures", 10/04/2006, FR 2899594
- B23. "Procédé de réalisation de composants hybrides", 06/06/2007, FR2917235
- B24. "Procédé de collage moléculaire avec nettoyage à l'acide fluorhydrique en phase vapeur et rinçage à l'eau désionisée", 19/02/2007, FR 2912840
- B25. "Support de stockage de données et procédé associé", 21/12/2007, en cours de dépôt.
- B26. "Procédé de réalisation d'une couche contrainte", 28/03/2008, en cours de dépôt.
- B27. "Procédé d'élaboration d'un substrat hybride ayant une couche continue électriquement isolante enterrée", 31/10/2008, en cours de dépôt
- B28. "Procédé de formation d'une couche monocristalline dans le domaine micro-électronique", 31/10/2008, en cours de dépôt
- B29. "Procédé d'élaboration d'un substrat hybride par recristallisation partielle d'une couche mixte", 27/02/2009, en cours de dépôt

Mes encadrements

2000-2003 : Fabien Leroy : thèse sur les substrats twistés : simulation / gravure chimique / Epitaxie

- Directeur de thèse : Joël Eymery (90%)
- Coencadrant CEA : Frank Fournel (10%)

2002-2005 : Valier Poydenot : thèse sur les substrats twistés : Fils quantique sur substrats twistés.

- Directeur de thèse : André Barsky – Jean Luc Rouvière (80%)
- Coencadrant CEA : Frank Fournel (20%)

2002-2003 : Pierre Perreau : Thèse CNAM sur les substrats twistés : Elaboration

- Encadrant : Frank Fournel.

2003-2005 : Jérôme Mèzière : Nanostructuration / Elaboration.

- Encadrant : Frank Fournel.

2004-2007 : Alexis Bavard : Thèse sur les substrats twistés : Elaboration / nanostructuration chimique / Dépôt de nanostructures.

- Directeur de thèse : Joël Eymery (20%)
- Coencadrant CEA : Frank Fournel (80%)

Future Thèse : Collage Moléculaire et hétérostructure.